

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Хіміко-технологічний факультет

**Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної
хімічної технології**

«На правах рукопису»
УДК 546.05+544.478-03+537.622.4

«До захисту допущено»
В.о. завідувача кафедри
_____ Толстопалова Н.М.
« ____ » _____ 2018 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

**на тему: «Синтез та електромагнітні властивості нікелевих феритів та
композитів на їх основі»**

Виконав:
студент VI курсу, групи ХН-61м
Лесік Сергій Миколайович _____

Керівник:
доцент кафедри, к. х. н., доцент,
Іваненко І. М. _____

Рецензент:
старший науковий співробітник інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН
України, к. ф.-м. н., старший науковий співробітник,
Перекося А. О. _____

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.
Студент _____

Київ – 2018 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Хіміко-технологічний факультет

Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної
хімічної технології

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою
Спеціальність (спеціалізація) – 161 «Хімічні технології та інженерія» («Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення»)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

_____ Н. М. Толстопалова

«__» _____ 2018 р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту
Лесік Сергій Миколайович

1. Тема дисертації «Синтез та електромагнітні властивості нікелевих феритів та композитів на їх основі», науковий керівник дисертації Іваненко Ірина Миколаївна, доцент кафедри, к. х. н., доцент, затверджені наказом по університету від «23» квітня 2018 р. №1208-С.
2. Термін подання студентом дисертації 14 травня 2018 року.
3. Об'єкт дослідження: нікелеві ферити та композити на їх основі.
4. Предмет дослідження: синтез, фізико-хімічні властивості нікелевих феритів та композитів на їх основі.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити: літературний огляд сучасного стану досліджень нікелевих феритів та перспектив їх застосування; відпрацювання методик синтезу нікелевих феритів та композитів на їх основі; дослідження основних фізичних властивостей отриманих зразків (структура та магнетизм); дослідження каталітичних властивостей.
6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: презентація магістерської дисертації.
7. Орієнтовний перелік публікацій: підготовано до друку одну статтю; тези

доповідей Всеукраїнської та Міжнародної конференцій.

9. Дата видачі завдання 1 вересня 2017 року.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Аналіз літературних джерел	01.09.17-30.04.18	
2	Відпрацювання методик синтезу	15.09.17-25.11.17	
3	Синтез лабораторних серій зразків	02.10.17-25.11.17	
4	Проведення каталітичних досліджень	26.11.17-13.03.18	
5	Магнітні дослідження	10.01.18-27.04.18	
6	Рентгено-фазові дослідження	15.01.18-29.04.18	
7	Проведення ІЧ-спектроскопії	15.04.18-06.05.17	
8	Обробка результатів досліджень	01.12.17-09.05.18	
9	Оформлення магістерської дисертації	05.09.17-10.05.18	
10	Підготовка презентації дисертації	25.02.27-15.05.18	

Студент

С. М. Лесік

Науковий керівник дисертації

І. М. Іваненко

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка 93 стор., 79 рис., 15 табл., 2 додатки, 62 посилань.

Шпінелі феритів являються важливими магнітними матеріалами сьогодні, через їх надзвичайно високі магнітні та електричні властивості, з наявною хімічною і термічною стійкістю. Подібні матеріали знайшли застосування у багатьох галузях промисловості, таких як: носії інформації, каталіз, медицина, датчики, пігменти, магнітно-рідинної та інші.

Об'єкт дослідження – нікелеві ферити на композити на їх основі.

Предмет дослідження – синтез, фізико-хімічні властивості нікелевих феритів та композитів на їх основі.

Метод дослідження – експериментальний. Складається з досліджень каталітичної активності на модельній каталітичній гетерогенній реакції розкладу борогідриду натрію; дослідження кінетики цього процесу; визначення магнетизму синтезованих зразків магнітометром Штейнберга.

Вперше запропоновано метод синтезу співосадження з горінням. Визначено оптимальні умови такого синтезу. Синтезовано композитні нікелеві ферити на основі активного вугілля.

Новий метод синтезу дозволяє отримувати нікелеві ферити з вищими каталітичними і магнітними властивостям, ніж аналогічні. Синтезовані композитні нікелеві ферити можна застосовувати у борогідридних паливних комірках прямої дії.

НАНОСТРУКТУРА, НІКЕЛЕВИЙ ФЕРИТ, ШПІНЕЛЬ, АКТИВНЕ ВУГІЛЛЯ,
СИНТЕЗ, МАГНЕТИЗМ, КАТАЛІЗ, КІНЕТИКА

ABSTRACT

Explanatory note 93 p., 79 fig., 15 tabl., 2 applications, 62 references.

Spinel ferrites are important magnetic materials today due to their extremely high magnetic and electrical properties, with available chemical and thermal resistance. Such materials have been used in many industries, such as: carriers of information, catalysis, medicine, data-carriers, pigments, magnetic-liquid and others.

Object of research is nickel ferrites and composites on their basis.

The subject of research is the synthesis, physical and chemical properties of nickel ferrites and composites on their basis.

The research method is experimental. It consists of catalytic activity studies on a model catalytic heterogeneous sodium borohydride decomposition reaction; study kinetics of this process; determination of the magnetism of the synthesized samples by a Steinberg magnetometer.

For the first time, the method of co-precipitation synthesis with combustion was proposed. The optimal conditions for such synthesis are determined. Nickel ferrites composites based on activated carbon was synthesized.

The new method of synthesis allows obtaining nickel ferrites with higher catalytic and magnetic properties than similar ones. Synthetic composite nickel ferrites can be used in direct borohydride fuel cells.

NANOSTRUCTURE, NICKEL FERRIT, SPINEL, ACTIVE COAL, SYNTHESIS, MAGNETISM, CATALYSE, KINETICS

ЗМІСТ

	стор.
ВСТУП.....	9
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	10
1.1 Уявлення про ферити.....	10
1.2 Перспективні методи отримання нікелевого фериту та їх дослідження.....	17
1.2.1 Мікрохвильове горіння	17
1.2.2 Золь-гель метод.....	19
1.2.3 Дослідження впливу температури прожарювання.....	22
1.3 Модифікації нікелевого фериту та області їх застосування.....	26
1.3.1 Нікелевий ферит як газовий сенсор.....	26
1.3.2 Каталізатори на основі феритів.....	27
1.3.3 Нікелевий ферити у водопідготовці	29
1.3.4 Ферит у медицині	31
1.3.5 Композити на основі нікелевого фериту.....	32
1.3.6 Антикорозійні покриття.....	34
2 МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ І МЕТОДИ АНАЛІЗУ	36
2.1 Методики синтезу	36
2.1.1 Синтез чистих нікелевих феритів методом співосадження	36
2.1.2 Синтез чистих нікелевих феритів методом співосадження з горінням.....	36
2.1.3 Синтез композитних нікелевих феритів методом співосадження з горінням на основі вихідного активного вугілля	36
2.1.4 Синтез композитних нікелевих феритів методом співосадження з попереднім ультразвуковим перемішуванням на основі окисненого активного вугілля.....	37
2.1.5 Синтез композитних нікелевих феритів методом співосадження з горінням на основі окисненого активного вугілля.....	37
2.2 Методи аналізу	39
2.2.1 Рентгенофазовий аналіз	39
2.2.2 Елементний аналіз	39

2.2.3 ІЧ-спектроскопія.....	39
2.2.4 Дослідження каталітичних властивостей.....	40
2.2.5 Дослідження магнітних властивостей.....	40
3 ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ	42
3.1 ІЧ-спектроскопія	42
3.2 Елементний аналіз.....	43
3.3 РФА дослідження.....	43
3.4 Каталітичні дослідження.....	46
3.5 Кінетичний розрахунок	52
3.5.1 Розрахунок концентрації NaBH_4	52
3.5.2 Графічне визначення порядку реакції	58
3.5.3 Розрахунок константи швидкості реакції за часом напівперетворення	63
3.5.4 Розрахунок константи швидкості реакції аналітичним методом	68
3.5.5 Розрахунок енергії активації та константи Арреніуса.....	72
3.6 Магнітні дослідження.....	74
ВИСНОВКИ.....	77
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	79
Додаток А.....	86
Додаток Б.....	90

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І ПОЗНАЧЕНЬ

AB	Активне вугілля
AB _B	Вихідне активне вугілля
AB _O	Окиснене активне вугілля
ІЧ	Інфрачервона
РФА	Рентгенофазовий аналіз

ВСТУП

Магнетичні нанопоршки шпінельних нікелевих феритів є одними з найважливіших матеріалів сьогодення, які вперше були синтезовані близько 50-ти років тому. Протягом останнього десятиліття вони викликали до себе велику зацікавленість вчених з усього світу завдяки своїм корисним електромагнітним характеристикам для величезної кількості технологічних застосувань, таких як: системи зберігання інформації, радіочастотні котушки, трансформатори, магнітне поле МРТ у медицині, датчики, радар-поглинаючі матеріали. Розвиток електронної промисловості вимагає більш компактних ядер для роботи на більш високих частотах. Ця проблема вирішується шляхом синтезу наночастинок нікелевих феритів.

В умовах інтенсивного розвитку науки, наноструктурований нікелевий ферит, завдяки наявності в своїй структурі активних центрів нікелю, вивчається для застосування у медицині та каталізі. Таким чином, дуже важливо знайти простий та економічно вигідний метод синтезу наночастинок феритів із заздалегідь визначеними властивостями.

Актуальною науково-практичною проблемою є отримання нікелевих феритів з високими електромагнітними та хімічними властивостями, при умові низької собівартості.

Тому, для рішення цього важливого завдання необхідно всебічно вивчити взаємозв'язок між умова синтезу, структурою та фізичко-хімічними властивостями феритів на композитів на їх основі. Саме це стало основною метою представленої магістерської дисертації.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Уявлення про ферити

Шпінелі феритів являються важливими магнітними матеріалами сьогодні, через їх магнітні та електричні властивості, з наявною високою хімічною і термічною стійкістю. Ці матеріали є технологічно важливими і знайшли застосування у багатьох галузях промисловості, таких як: носії інформації, каталіз, медицина, датчики, пігменти, магнітно-рідинної та інші [1-3].

NiFe_2O_4 широко застосовується в електричних пристроях через свою високу проникність на високих частотах, високу електричну провідність, механічну міцність і хімічну стійкість. При цих всіх перевагах він є відносно дешевим матеріалом. Їх властивості залежать від форми і розмірів частинок.

Для отримання нікелевих феритів використовують різноманітні методи синтезу: співосадження [4-5], золь-гель [6-8], гідротермальні [9-10], мікроемульсії [11-12], механічні, аеролізація [13], мікрохвильового горіння [14] та інші.

Нікелевий ферит – це зворотня шпінель, в якій елементарна комірка складається з 8 атомів молекул NiFe_2O_4 . Половина іонів феруму займають тетраедричні ділянки (А-сторони), а інші – октаедричні (Б-сторони). Тому нікелевий ферит можна представити у вигляді формули $(\text{Fe}^{3+})_A(\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+})_B\text{O}_4$, де А і Б являють собою тетраедричні і октаедричні ділянки відповідно [15]. Високі електричні і магнетичні властивості NiFe_2O_4 залежать від природи, зарядів і розподілу іонів металу. Проте, NiFe_2O_4 проявляє феромагнетизм, що походить від магнітного моменту антипаралельних спінів між іонами Fe^{3+} на А-ділянках і Ni^{2+} на Б-ділянках [16].

В загальному випадку структура феритів зображена на рисунках 1.1-1.2.

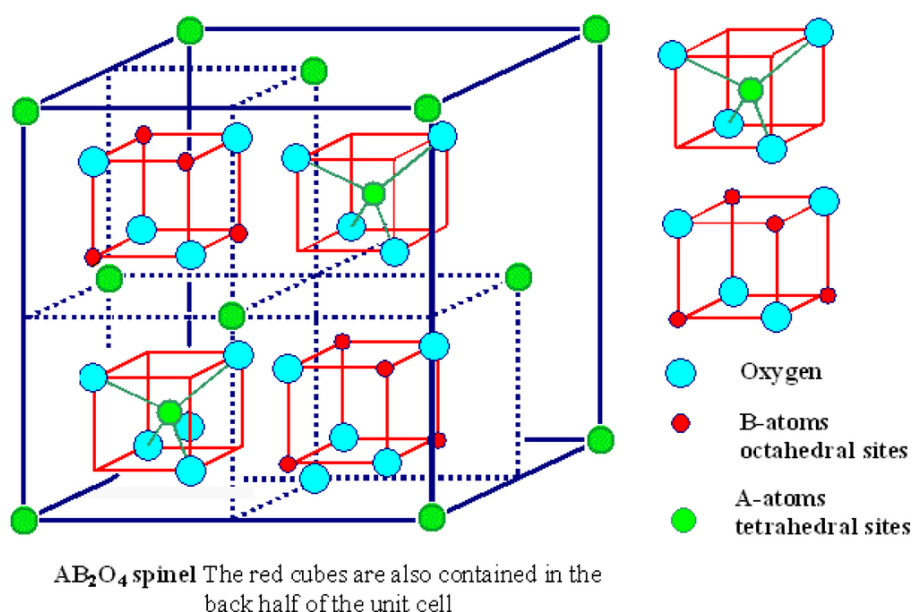


Рисунок 1.1 – Схематична структура феритів [17].

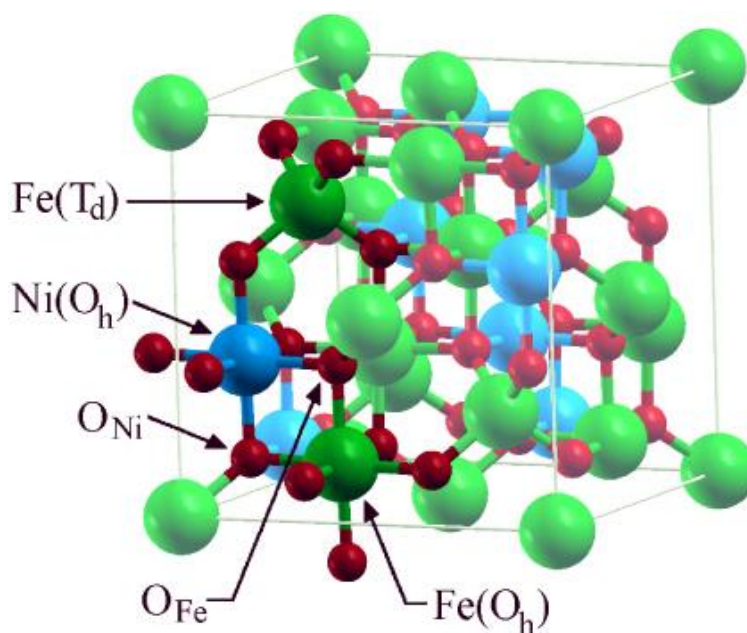


Рисунок 1.2 – Змодельована структура феритів [17].

Діелектричні та магнітні властивості часточок NiFe₂O₄ зображені на рисунках 1.3-1.4. Дослідження цих властивостей (на проміжку температур 293-513 К) показали високі діелектричні та магнітні властивості, матеріал легко і швидко нагрівається під дією зовнішнього магнітного поля та провідженні електричного струму. Виявлено, що поглинання енергії та перетворення в теплоту має сильні-

ший ефект у більш сильному магнітному полі. Але при збільшенні магнітного поля зростають частково і втрати енергії [18].

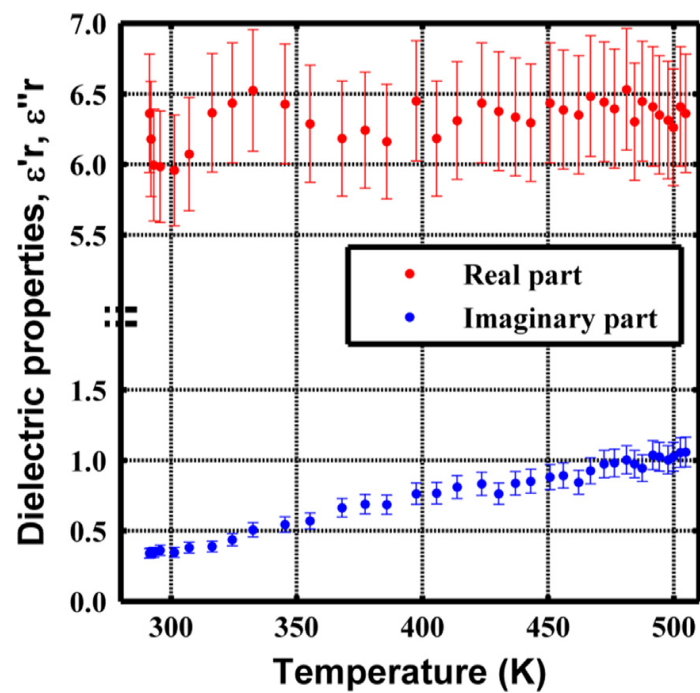


Рисунок 1.3 – Діелектричні властивості NiFe_2O_4 [18].

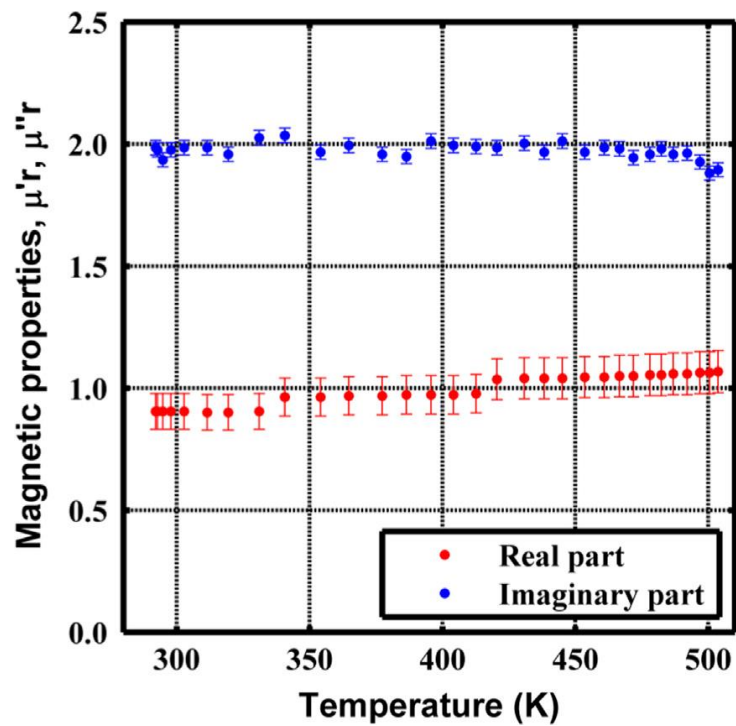


Рисунок 1.4 – Магнітні властивості NiFe_2O_4 [18].

Китайські вчені продемонстрували факт (на прикладі трьох різних зразків NiFe_2O_4) відсутності прямої залежності між параметрами зерен нікелевого фериту (таблиця 1.1) та магнітними властивостями (таблиця 1.2-1.4; рисунок 1.5-1.7), що пояснюється А-Б структурою NiFe_2O_4 . Нікелевий ферит (у формі пористих і зернистих наночастинок) зберігає свої високі магнітні властивості.

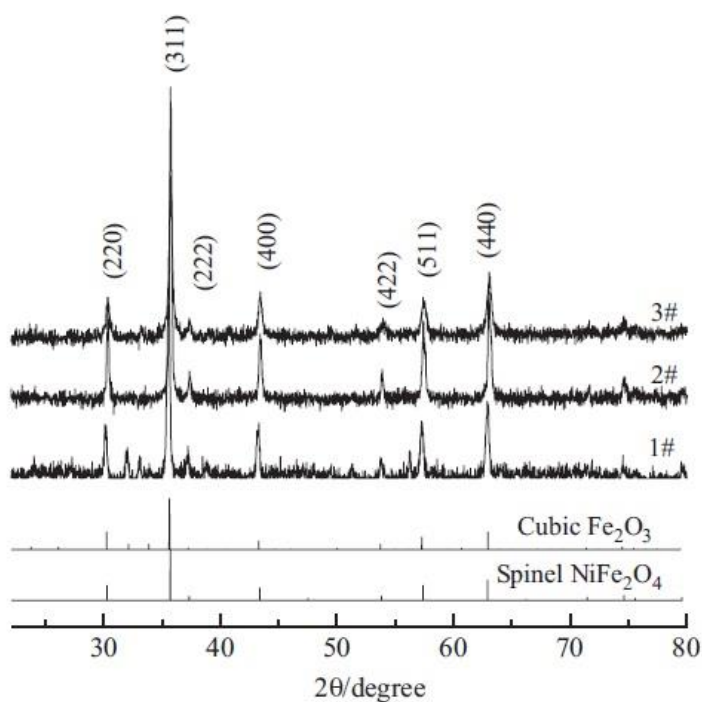


Рисунок 1.5 – XRD трьох зразків NiFe_2O_4 [16].

Таблиця 1.1 – Середній розмір кристалів (D , нм), міжплощинний простір ($d_{(311)}$, нм) та питома поверхня частинок (∂ , $\text{м}^2/\text{г}$) часточок NiFe_2O_4 [16]

Зразок	1#	2#	3#
D	35,1	32,8	30,9
$d(311)$	2,516	2,514	2,510
∂	20,1	55,7	48,6

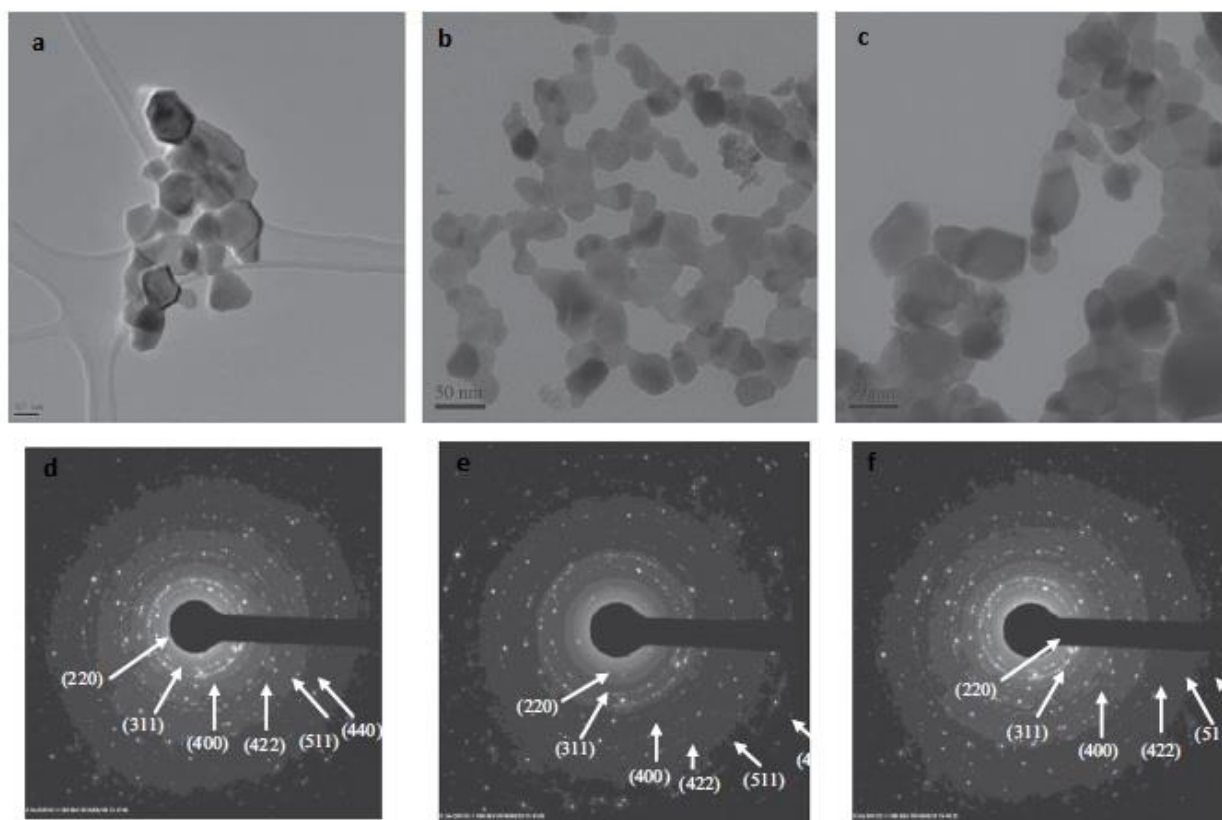


Рисунок 1.6 – ТЕМ (а-с) зразків нікелевого фериту та їх SAED (d-f) [16].

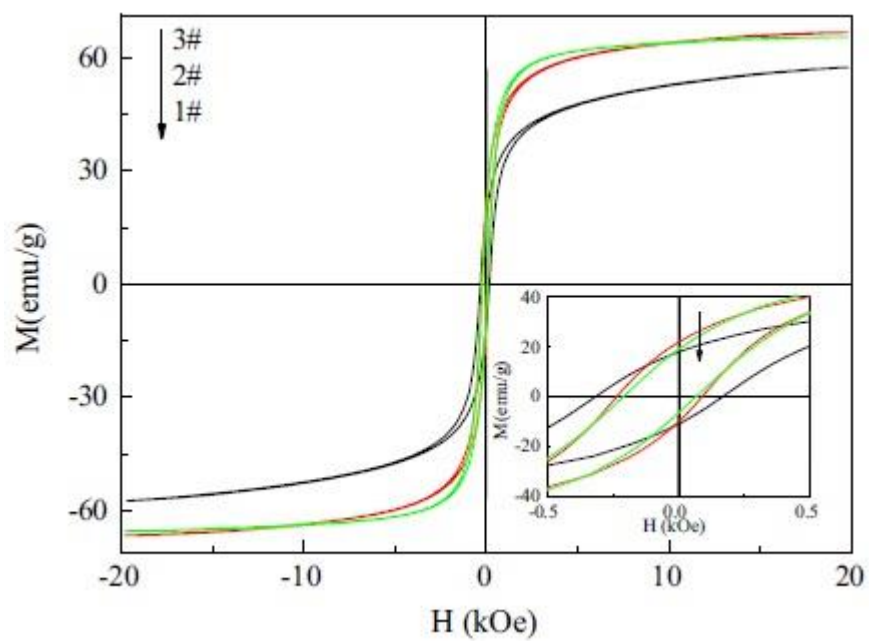


Рисунок 1.7 – Крива магнетичного гістерезису різних зразків нікелевого фериту. Бокова вставка демонструє деталізовані криві, близькі до коерцетивності [16].

Таблиця 1.2 – Головні магнетичні властивості різних зразків нікелевого фериту [16]

Зразок	1#	2#	3#
M_s , emu/g	57,4	65,5	66,6
M_r , emu/g	14,4	12,7	15,9
H_c , Oe	241,0	137,7	161,6

Таблиця 1.3 – Параметри, що використовуються при оцінці критичного розміру зерна нікелевого фериту [16]

Параметр	T_c	α	M_s	K_1	ϵ_p	d_{cr}
Розмірність	К	см	Gs	erg/cm ³	erg/cm ²	нм
Значення	855	$8,34 \cdot 10^{-8}$	390	$7 \cdot 10^{-4}$	0,44	41

Таблиця 1.4 – Дані про втрату гістерезису і питома швидкість нагрівання зразків $NiFe_2O_4$ [16]

Зразок	1#	2#	3#
Втрата гістерезису, кДж/м ³	6,70	6,92	6,95
Питома швидкість нагрівання зразків, К/с	1,64	1,69	1,72

Часточки, отримані за допомогою золь-гель методу мають високу фазову чистоту, хімічно однорідні та гнучкі для контролю морфології зерен. Це найефективніший метод отримання наночастинок контрольованих за формою та розміром.

Для розрахунку параметрів $NiFe_2O_4$ існує багато виведених рівнянь:

- середній розмір кристалу D (нм) для (311) XDR піку використовують рівняння Шеррера [19]:

$$D = \frac{k\lambda}{B \sin \theta}, \quad (1.1)$$

де k – константа Шеррера (0,89); B – повна ширина половини максимуму дифракційного піку; θ – кут Бреґга.

- міжплощинний простір $d_{(311)}$ за рівнянням Бреґга:

$$d_{(311)} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{(311)}}. \quad (1.2)$$

- критичний діаметр за рівнянням [20]:

$$d_{cr} = \frac{9\epsilon_p}{2\pi M_s^2}, \text{ (СГС величина)} \quad (1.3)$$

де ε_p – поверхнева енергія доменної стінки, визначається як:

$$\varepsilon_p = \left(\frac{2k_B T_c K_1}{a} \right)^{0,5}, \quad (1.4)$$

де k_B – константа Больцмана; T_c – температура Кюрі; a – латентний параметр; K_1 – абсолютна величина магнітокристалічної анізотропічної константи.

- критичний діаметр нікелевого фериту більше за його розмір зерен. Для ультра тонких зерен, менших за критичний діаметр, співвідношення H_c до D^6 наступне [21-22]:

$$H_c = p_c \frac{K_1^4 D^6}{M_s A}, \quad (1.5)$$

де p_c – безрозмірний фактор; A – обмін сталими.

1.2 Перспективні методи отримання нікелевого фериту та їх дослідження

1.2.1 Мікрохвильове горіння

Використано нітрат заліза (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), нікель нітрат(III) ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), тринатрієвий цитрат ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) та гідроксид натрію NaOH . Кристали нікелевого фериту отримані за допомогою мікрохвильового апаратного процесу горіння з допомогою тринатрієвого цитрату в якості палива. 0,1 моль тринатрієвого цитрату розчиняли в 100 см^3 дистильованої води, а потім до нього добавили 0,1 моль $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, щоб утворити розчин 1. Аналогічно, 0,2 моль тринатрієвого цитрату розчиняли в 100 см^3 дистильованої води, а потім до нього добавляли 0,2 моль $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, щоб отримати розчин 2. Молярне співвідношення нітрату нікеля та нітрату заліза склало 1:2, а нітрати до тринатрію цитрату становили 1:1. Потім готові розчини 1 і 2 змішували під сильним магнітним перемішуванням при 80°C . Водний розчин 2М NaOH використовували для регулювання рН близько 13. Отриману суміш поміщали в мікрохвильову піч (2,45 ГГц, 700 Вт) та опромінювали протягом 30 хвилин. Суміш, спочатку кип'ятять, потім піддають дегідратації з наступним спалюванням з виділенням великої кількості газів, перетворюючись в тверду масу чорного кольору. Отриману масу подрібнено в порошок [14].

Ідентифікація кристалічної фази зразка проводилась шляхом порівняння експериментальної схеми XRD зі стандартними даними, складені Міжнародним центром дифракційних даних (ICDD). Характеристика синтезованого зразка XRD показана на рисунку 1.8, яка добре узгоджується з даними Об'єднаного комітету з стандартів порошкової дифракції (JCPDS) для нікелевого фериту (файл JCPDS № 74-2081). Це вказує на те, що підготовлена проба являє собою нікелевий ферит, що має кубічну інверсійну структуру шпінелі. Характеристика XRD має типові дифракційні піки (220), (311), (222), (400), (511) та (440) площин Міллера при $30,24, 35,60, 37,26, 43,18, 57,32$ і $63,20^\circ$ відповідно [14].

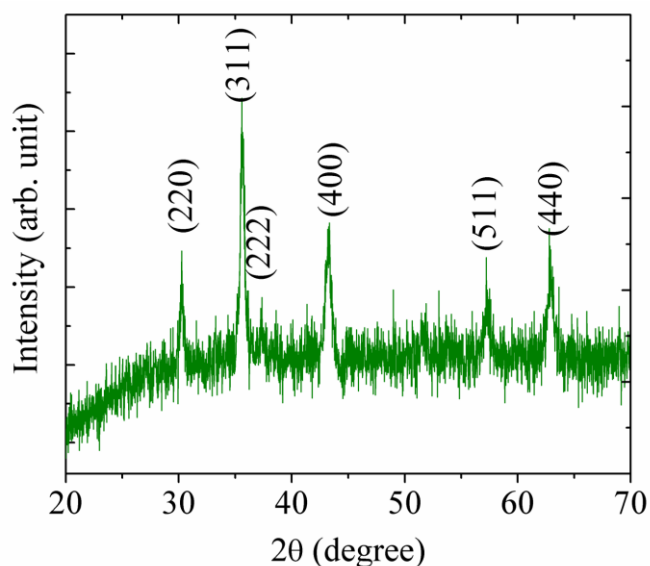


Рисунок 1.8 – XRD кристалічної фази NiFe_2O_4 [13].

На рисунку 1.9а представлені TEM зображення підготовленої проби, яка вказує на те, що зразок складається з нанопластинок розміром 40-50 нм. Цей розмір добре узгоджується з розміром кристаліту, отриманим з XRD. Рисунок 1.9б – збільшений образ, який показує морфологію та розмір однієї частинки. Картина SAED (рисунок 1.9с) демонструє безперервні кільця навколо плями, що показує полікристалічну природу підготовленого зразка.

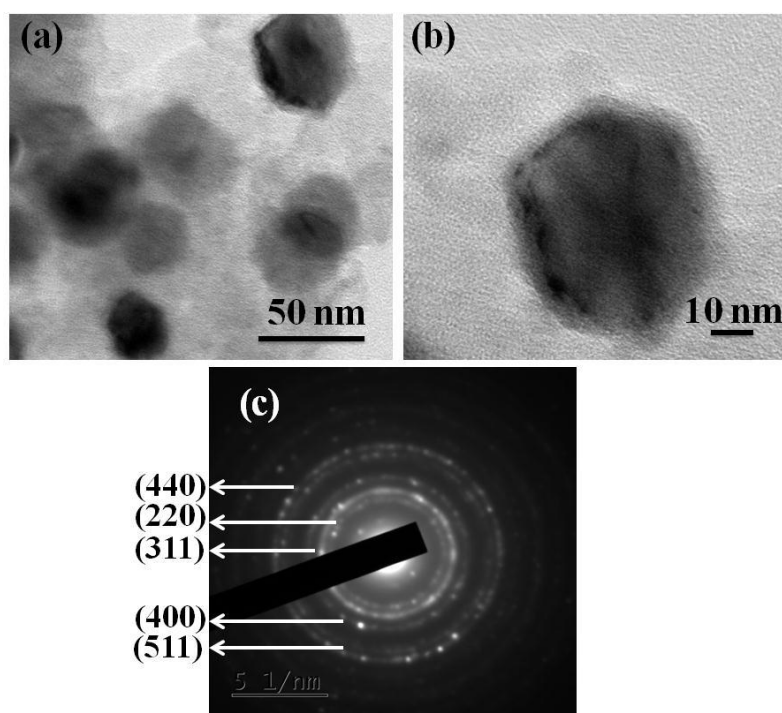


Рисунок 1.9 – Зображення TEM NiFe_2O_4 [14].

Магнетична гістограма NiFe_2O_4 зображена на рисунку 1.10. Отримана залежність вказує на високу феромагнітну намагніченість нікелевого фериту.

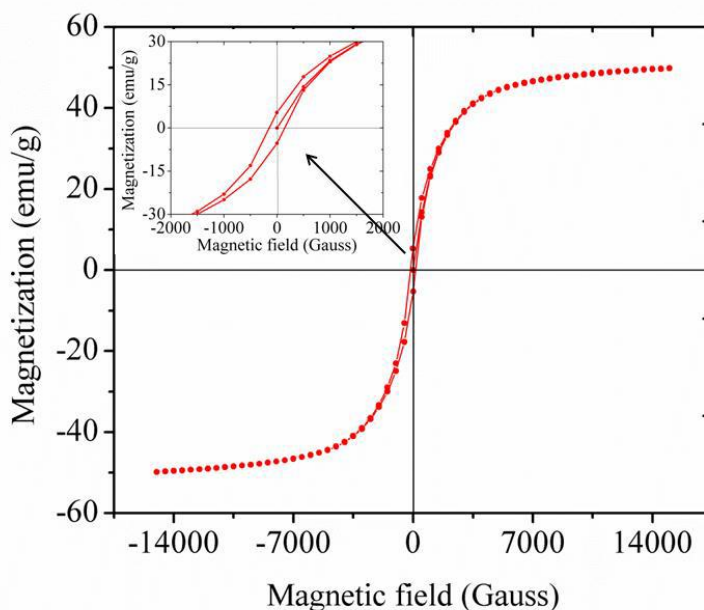


Рисунок 1.10 – Крива магнетичної гістограми NiFe_2O_4 [14].

1.2.2 Золь-гель метод

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ з молярним співвідношенням $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]=1/2$ повністю розчинялися в деіонізованій воді. Водний розчин, що містить Ni^{2+} і Fe^{3+} , виливали у лимонну кислоту з загальним співвідношенням катіонів / лимонної кислоти = 1/1. В змішані розчини додавали гідроксид амонію в водній формі та рН розчинів доводили до приблизно 7. Суміш перемішували при 600 обертів на хвилину і повільно випарювали при 80 °C, щоб утворити гелі. Гель висушували при 230 °C протягом більше 3 годин для утворення ксерогелів. Зразки наночасточок були отримані після випалу продуктів при 350, 500 та 700 °C протягом 2 годин [23].

Для дослідження утворення ксерогелю з гелю проводили термічний аналіз гелевого продукту. На рисунку 1.11 крива DTA показує наявність двох екзотермічних піків. Перший екзотермічний пік приблизно на 230 °C в DTA, що супроводжується великою втратою ваги в TG, ймовірно, пояснюється розкладанням попередника металевого цитрату з виділенням CO і CO_2 . Діапазон температур розкла-

ду становить 210-253 °С з максимальною температурою при 230 °С. Це підтверджується результатами попередніх досліджень на деяких феритах, де було показано, що перший екзотермічний пік з великою втратою ваги обумовлений розкладом цитрату металу. Другий екзотермічний пік при 345 °С по кривій DTA пов'язаний з утворенням та кристалізацією феритової фази.

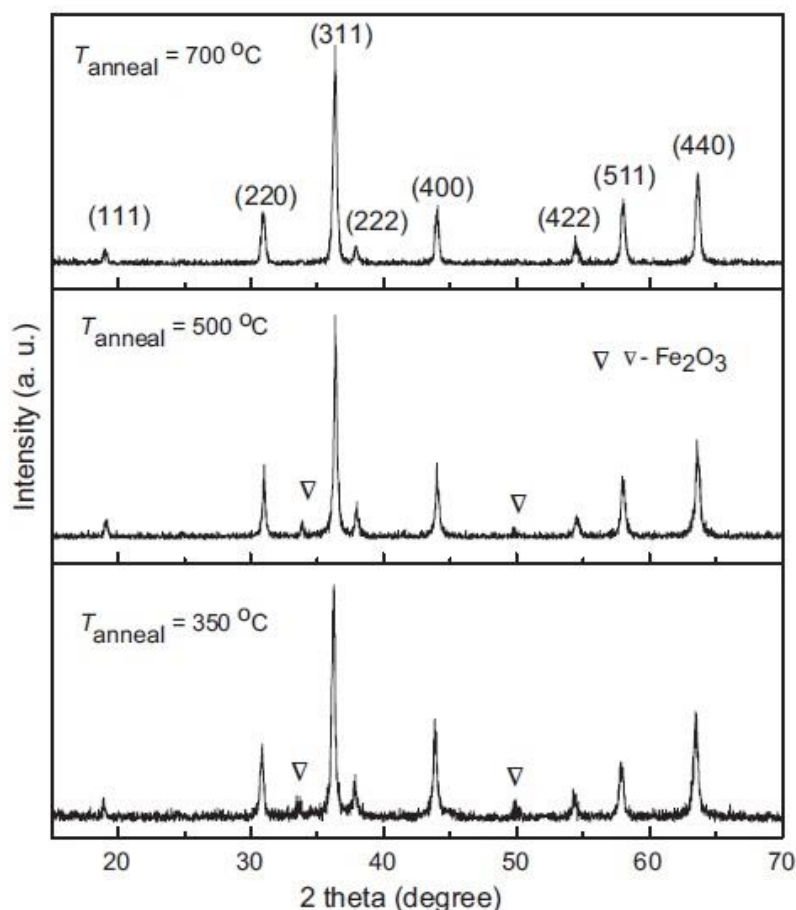


Рисунок 1.11 – XRD наночастинок нікелевого фериту [23].

Формування кубічної фази оксиду шпінелі в трьох зразках підтверджено моделями XRD, показаними на рисунку 2.5. Для прожарених при 350 та 500 °С зразків, спостерігається невелика кількість домішок, які можна ідентифікувати як фаза Fe_2O_3 . Параметри ґратки a були обчислені, використовуючи відстань d та відповідні (h, k, l) параметри. Широкі лінії з XRD показують, що частинки мають нанорозмірний діапазон. Середній розмір частинок для кожного зразка був розрахований за формулою Дебая-Шеррера. Структурні параметри перераховані в таблиці 1.5. Виявлено, що величини зразків добре узгоджуються з тими, що вказані

для сипучих матеріалів (8.33 \AA°), а середній розмір знаходиться в діапазоні 26,18-28,55 нм, який істотно не змінюється при температурах прожарювання.

Таблиця 1.5 – Константа решітки (a) та середній розмір кристаліту (D_{XRD}) зразків нанокристалічного нікелевого фериту, прожарених при 350, 500 та 700 °C [23]

Температура прожарювання, °C	a , \AA°	D_{XRD} , нм
300	8,332	28,55
500	8,333	28,50
700	8,331	26,18

Форму, розмір і морфологію однофазних частинок досліджували шляхом безпосереднього спостереження за допомогою електронної мікроскопії. Мікрофотографії ТЕМ зразка, наведеного на рисунку 1.12а, показують, що частинки мають приблизно сферичну форму. Гістограма розміру часток (вибірка близько 300 частинок) з різних мікрофотограм ТЕМ представлена на рисунку 1.12b. Значення розміру частинок розподіляються в діапазоні 21-82,5 нм. Найбільш імовірний діаметр DTEM 55,4 нм.

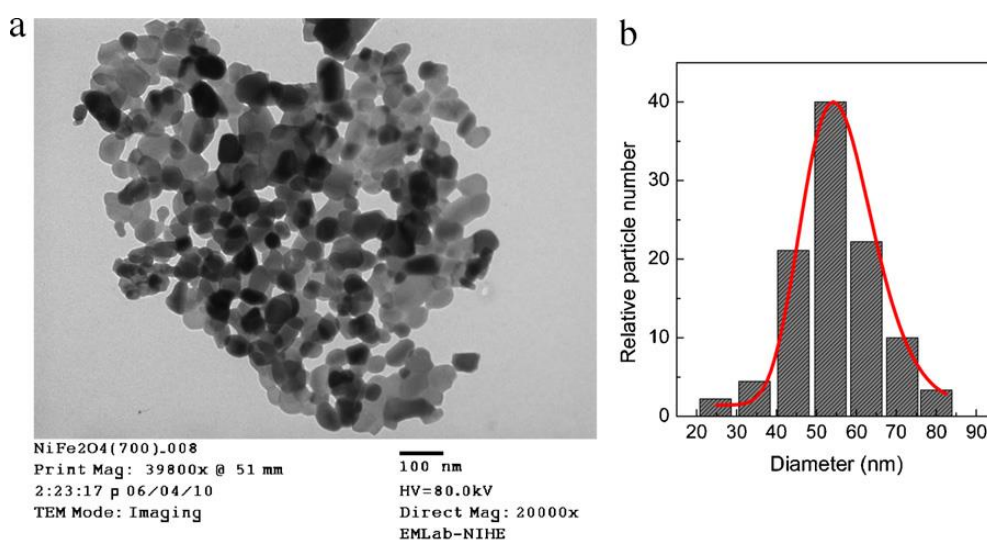


Рисунок 1.12 – ТЕМ наночасточок нікелевого фериту при 700 °C (a); гістограма розподілу розміру частинок (b) [23].

Магнітні ізотерми нікелевого фериту знято за температур від 5 до 300 К. Петля гістерезису NiFe₂O₄ представлена на рисунку 1.13. Спільною особливістю

петлі при різних температурах є те, що намагніченість наближається до насичення близько 13 kOe, а потім повільне збільшення намагніченості з подальшим збільшенням магнітного поля. Ця поведінка, як правило, спостерігається в багатьох системах феритних наночастинок і є результатом утворення обертових або неупорядкованих спінів на поверхневій оболонці. Спонтанне намагнічування M_s феромагнітного ядра визначається шляхом екстраполяції лінійної частини високого поля кривої намагнічування до нульового поля [23].

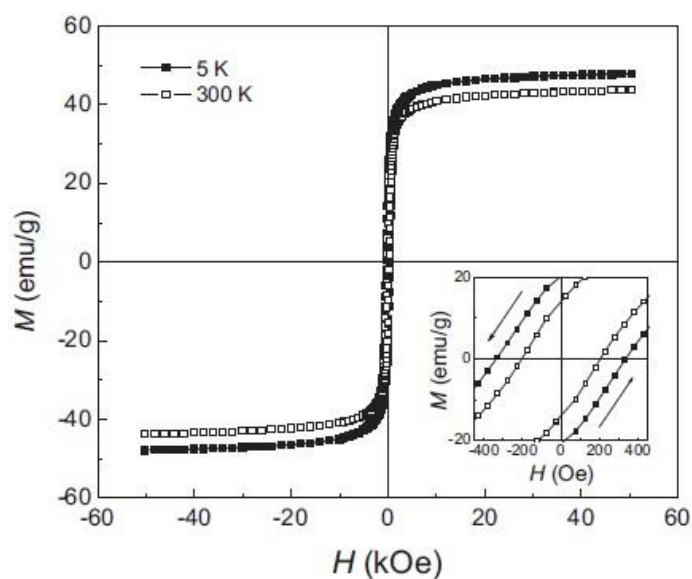


Рисунок 1.13 – Петля гістерезису NiFe_2O_4 [23].

1.2.3 Дослідження впливу температури прожарювання

Дослідження проведено на основі нікелевого фериту, отриманого золь-гель методом. Отриманий гель прожарювали за температур 100, 400, 600, 800 °C. Для отриманих зразків знімали трансмісійні електронні мікрографії для дослідження факторів розміру часток [23].

На рисунках 1.14-1.17 показані XRD порошкових зразків після спікання при різних температурах 100, 400, 600 та 800 °C відповідно. Дані XRD були використані для розрахунку структурних параметрів розміру зерна, параметра ґрати, деформації кристала та щільності дислокації підготовленої проби – таблиця 1.6 [24].

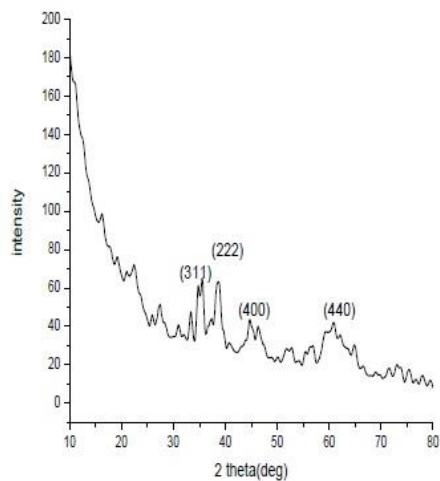


Рисунок 1.14 – XRD фериту, прожареного при 100 °C [24].

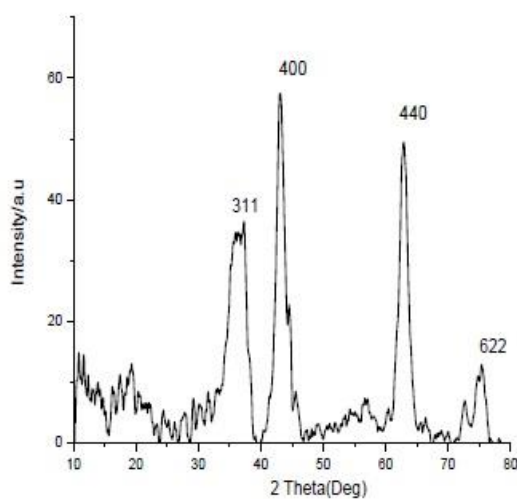


Рисунок 1.15 – XRD фериту, прожареного при 400 °C [24].

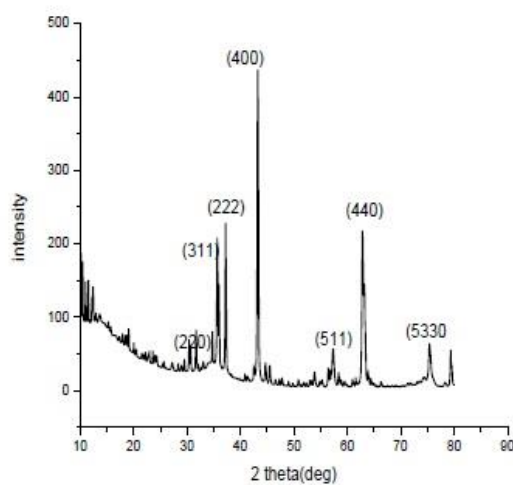


Рисунок 1.16 – XRD фериту, прожареного при 600 °C [24].

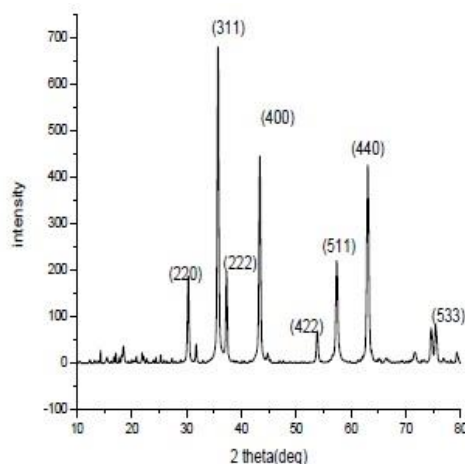


Рисунок 1.17 – XRD фериту, прожареного при 800 °C [24].

Мікрофотографії TEM для порошку NiFe_2O_4 показані на рисунку 1.18-1.19. Морфологія підготовленого зразка переважно є кубічною з деякою агломерацією. Середній розмір частинок оцінюється приблизно 10 нм для прожареного порошку при температурі 100, 400, 600 та 800 °C протягом 4 годин. Мікрофотографія TEM зразка порошку при 100° C на рисунку 1.18 незрозуміло. Він показує хмарний вигляд, що підтверджує XRD зразка без інтенсивного піку. Це може бути пов'язано з наявністю води / домішок у зразку за 100 °C. Але мікрофотографії при температурі 600 °C, показані на рисунку 1.19 є чіткими та мають кубічну структуру, яка підтверджує результати XRD [24].

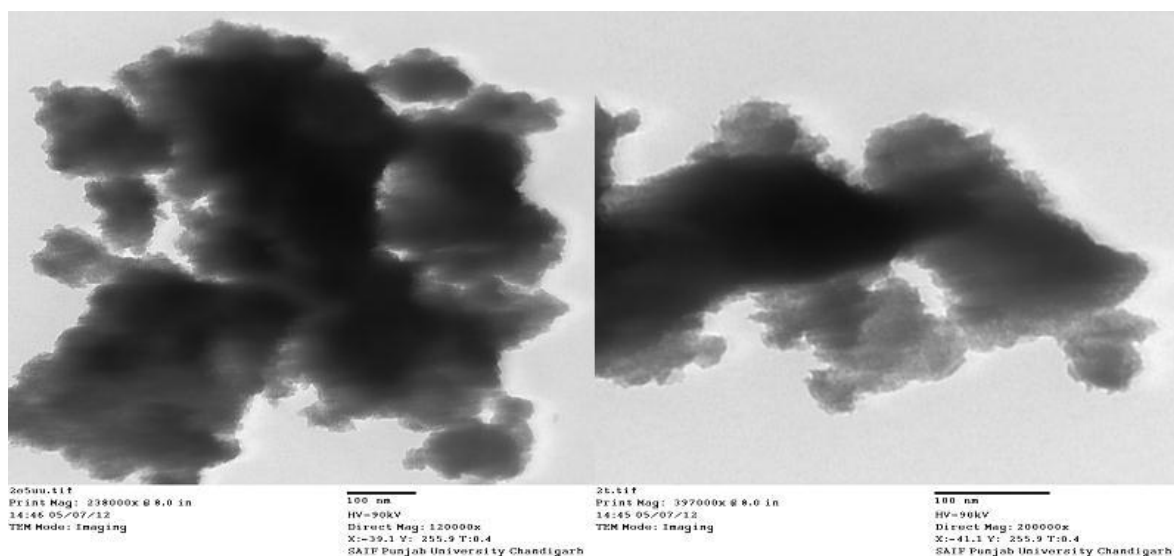


Рисунок 1.18 – TEM нікелевого фериту при 100 °C [24].

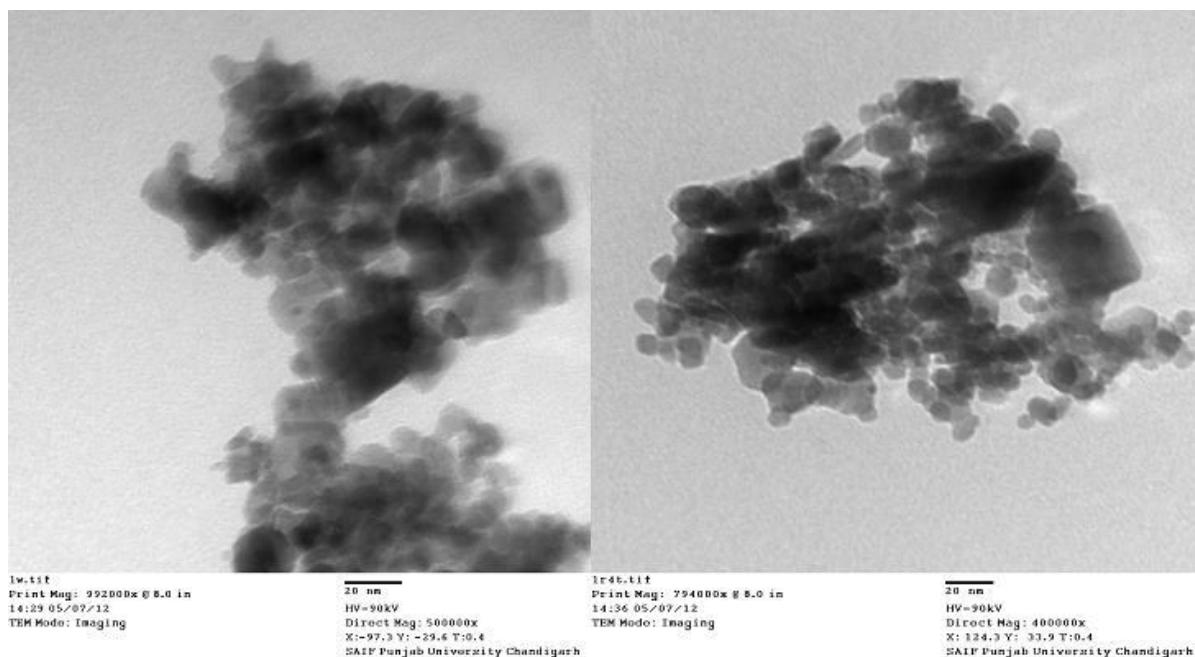


Рисунок 1.19 – ТЕМ нікелевого фериту при 800 °С [24].

Таблиця 1.6 – Параметр решітки (а), щільність деформації (Є) та дислокації (δ) для NiFe_2O_4 при температурі прожарювання 100, 400, 600 та 800 ° С [24]

T, °C	a, Å	Є	δ	D, нм
100	8,3857	$6,60 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{14}$	26
400	8,3354	$5,58 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{14}$	37
600	8,3540	$5,18 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{14}$	42
800	8,3253	$8,28 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{14}$	28

1.3 Модифікації нікелевого фериту та області їх застосування

1.3.1 Нікелевий ферит як газовий сенсор

Для досліджень сенсорних властивостей використано ферит отриманий на основі нітроетану [25]. Дослідження опору від температури показали лінійних характер (рисунок 1.20a), очікуваний для напівпровідникового характеру матеріалу. З діаграми розраховано значення енергії активації що становить 0,41 еВ.

На рисунку 1.20b показані вимірювання відгуків на газових реакцій при різних температурах для зрідженого природного газу, ацетону, етанолу і аміаку. Найкраща реакція на метан. Сама ж реакція є поверхнево контрольованим процесом, яка не залежить від кількості адсорбованого кисню. На рисунку 1.20c зображено залежність відгуку матеріалу від концентрації метану.

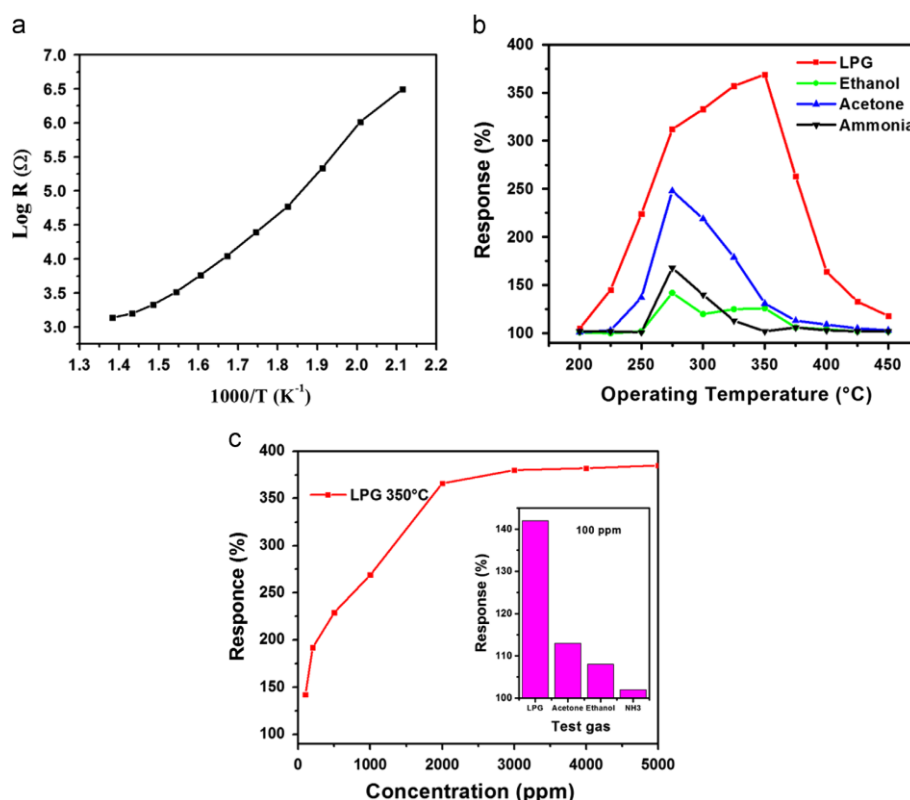


Рисунок 1.20 – Діаграма опору від температури NiFe_2O_4 (a); відгук фериту на різні гази концентрацією 0,2 % від температури (b); відгук фериту на зріджений природний газ залежно від концентрації (c) [25].

В цілому нікелевий ферит показав високу чутливість до досліджуваних газів, особливо до зрідженого природного газу, яка зростає при підвищенні концентрації останнього.

В той же час, китайські вчені досліджували надшвидку електронну сенсорну фериту [26].

1.3.2 Каталізатори на основі феритів

Наночасточки нікелевого фериту знайшли застосування у реакції Соногашири. Це реакції отримання вуглець-вуглець потрійних зв'язків. Різні типи арилових та алкілгалогенідів були успішно поєднані з фенілацетиленом в оптимізованих умовах реакції з високими виходом і селективністю за короткий час. Ферит легко відновлюється і може бути повторно використаний для декількох циклів [27].

Самовідновлювальність довели і дослідили тайванські вчені, які в результаті отримали механізм хімічно-циклічного перетворення природного газу (рисунк 1.21) [28]:

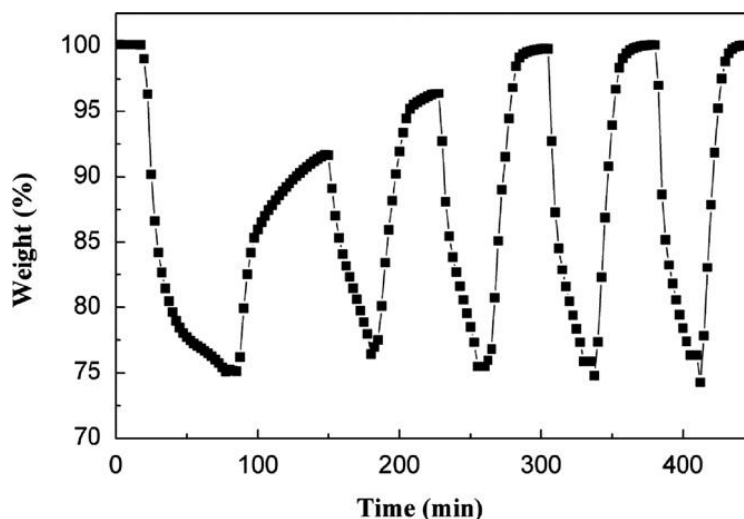
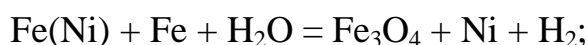
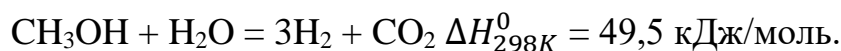


Рисунок 1.21 – Реакційні циклічні характеристики носіїв кисню в NiFe_2O_4 [28].

Також можливе застосування композиту кобальт-нікелевого фериту у якості каталізатору для парового риформінгу метанолу з хімічною формулою $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$:



Для зниження виходу CO_2 в бік CO проведено ряд досліджень селективності каталізатору різного складу (рисунок 1.22) [29].

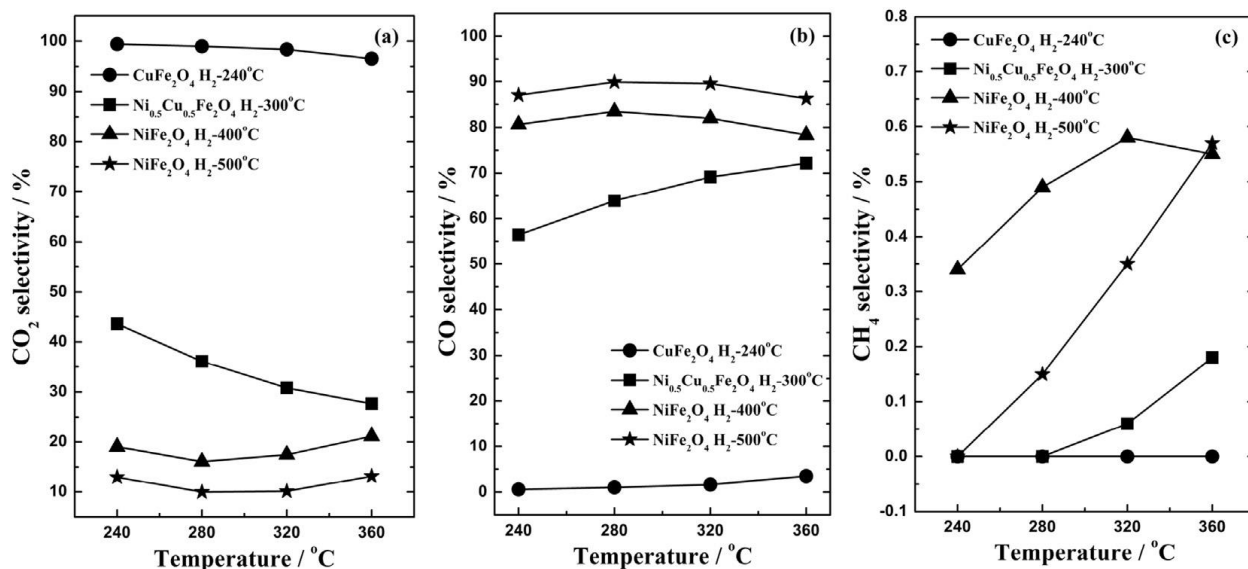


Рисунок 1.22 – Селективність (а) CO_2 , (б) CO та (с) CH_4 як функція температури реакції для парового риформінгу метанолу над феритовими сполуками Cu-Ni [29].

Попередниками цих досліджень стали французькі вчені, які поклали базові знання про каталітичну активність у бік природного газу [30]. Також проводилися дослідження каталітичних властивостей на прикладах хлорованої органіки [31] та отримання барвників [32].

1.3.3 Нікелевий ферити у водопідготовці

Застосування феритів у водопідготовці останнім часом набуло широкого інтересу у наукових кругах.

Одними з таких досліджень займалися аргентинські вчені, які вивчали видалення дипіرونу із стічної води фармакологічної промисловості [33]. Вони отримали чудові результати, які відкривають світові нову гілку застосування феритів у промисловості (рисунки 1.23-1.25)

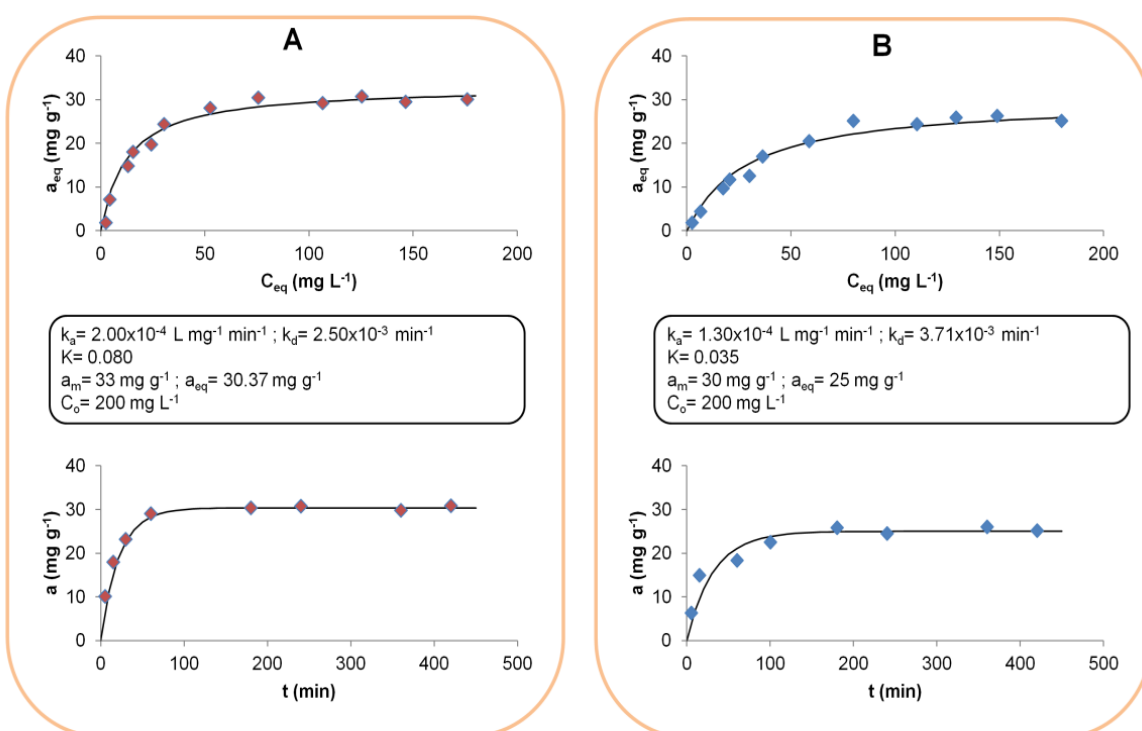


Рисунок 1.23 – Дослідження дипіронів: кінетика адсорбції і адсорбційні ізотерми при а) pH=6,0; б) pH=4,0 [33].

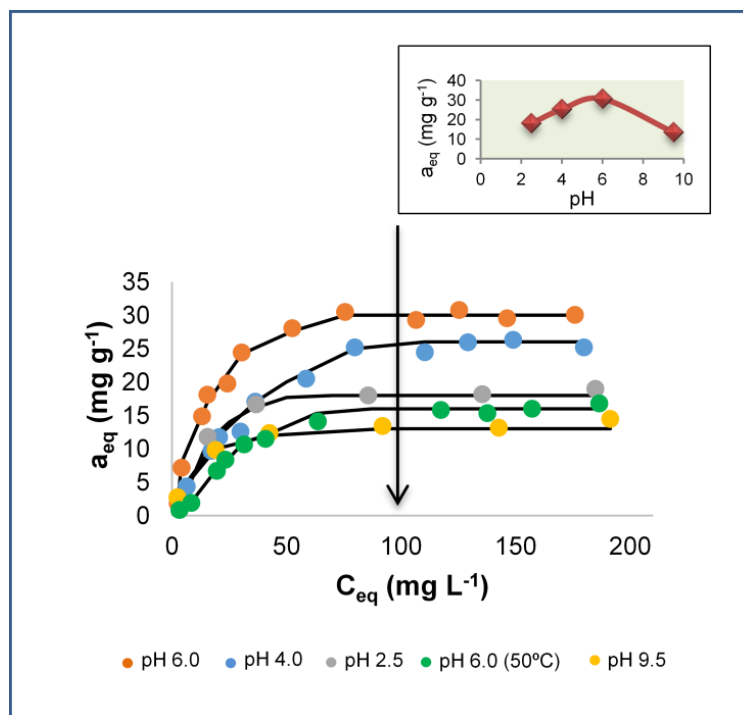


Рисунок 1.24 – Порівняння ізотерм адсорбції при різних значеннях кислотності середовища та температурах [33].

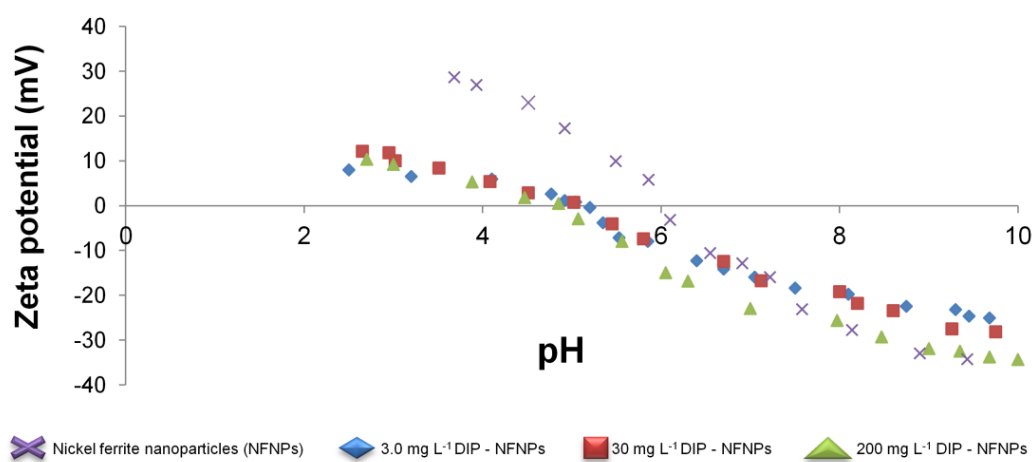


Рисунок 1.25 – Вплив адсорбованого дипірона на поверхневий заряд нікелевого фериту [33].

Також, нещодавно проводилися дослідження видалення ртуті з водних розчинів, в результаті чого отримані адсорбційні криві, що представлені на рисунку 1.26) [34].

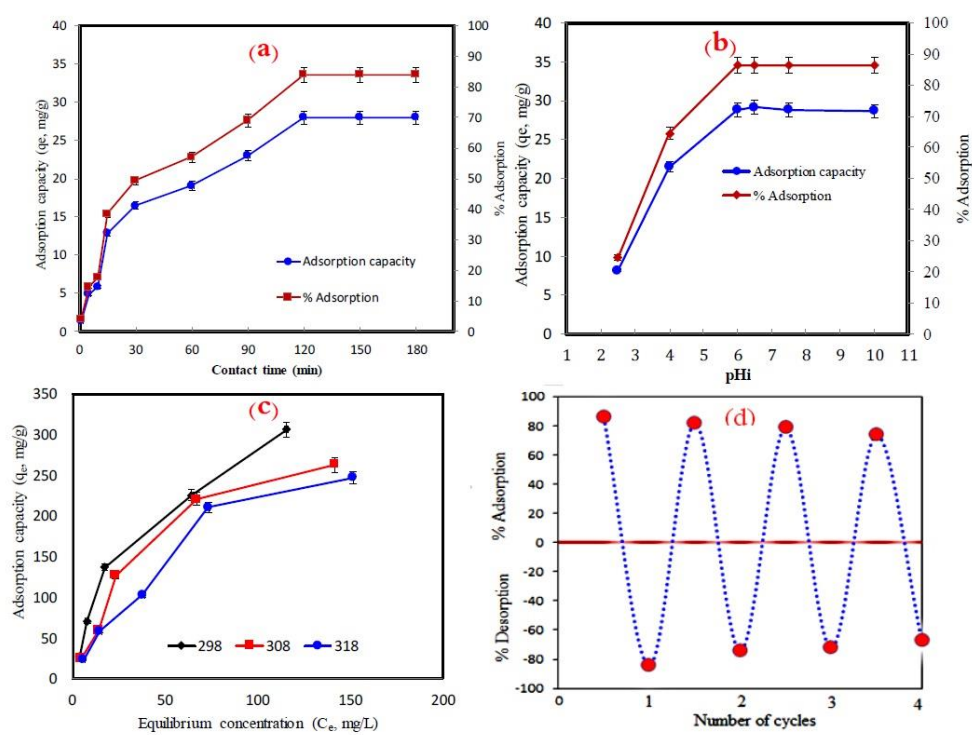


Рисунок 1.26 – Адсорбційні криві Hg^{2+} на нікелевому фериті залежно від: а) часу; б) рН; с) концентрації іонів металу; д) циклічності процесу [34].

1.3.4 Ферит у медицині

Головним чином ферити у медицині застосовують у якості носія активних біоречовин:

- антибактеріальна дія α -алюмінію на нікелевому фериті [35];
- антитоксична дія у печінці HepG2 та MFC-7 [36];
- біодобавки на основі кальцій фосфату на фериті [37];
- цитосумісність наночасточок з клітинами MG63 [38].

Отримані результати показали відсутність негативного впливу на людський організм.

1.3.5 Композити на основі нікелевого фериту

Композити на основі нікелевого фериту (таблиця 1.7) – це частково (або повністю) заміщені іони Ni у фериті на інші іони металів для покращення (або погіршення) тих чи інших властивостей: магнітних, діелектричних та оптичних.

Таблиця 1.7 – Композити нікелевого фериту

Феритовий композит	Ціль досліджень (властивості)	Посилання
Cr-Ni	Оптичні і магнітні	[39]
Zn-Ni	Магнітні і діелектричні	[40] [41]
10NiO-90NiFe ₂ O ₄	Інертний анод	[42]
Поліанілін-Ni	Електричні і оптичні	[43]
Li-Ni	Електричні	[44]
Mg-Ni	Напівпровідникові	[45-46]
на силікатній матриці	Діелектричні	[47]
Ba/Sr/Ti-Ni	Магнітні	[48]
Cu-Ni	Електричні	[49]
Ca-Ni	Магнітні	[50]
TiO ₂ -Ni	Водоочисні	[51]
Co-Ni	Каталітичні	[52-54]
Графен-Ni	Електрохімічні	[55]
Bi-Ni	Магнітні	[56]
Al-Ni	Оптичні і магнітні	[57]

Структура Ni_(1-x)Zn_xFe₂O₄ представлена на рисунку 1.27.

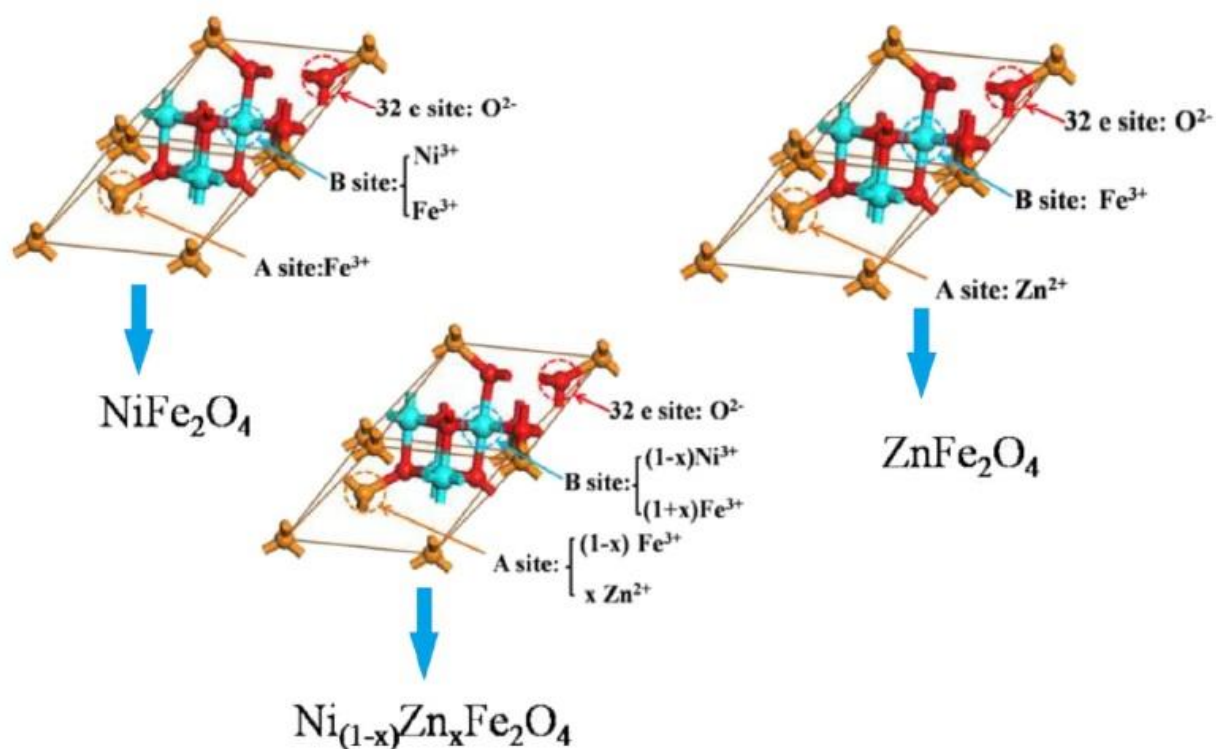


Рисунок 1.27 – Розподіл катіонів на тетраедричній(А) та октаедричній(Б) ділянках NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 та $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ феритів [41].

Дослідження магнітних властивостей $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ показали зменшення магнітності зразків при збільшенні вмісту Zn у фериті (рисунок 1.28).

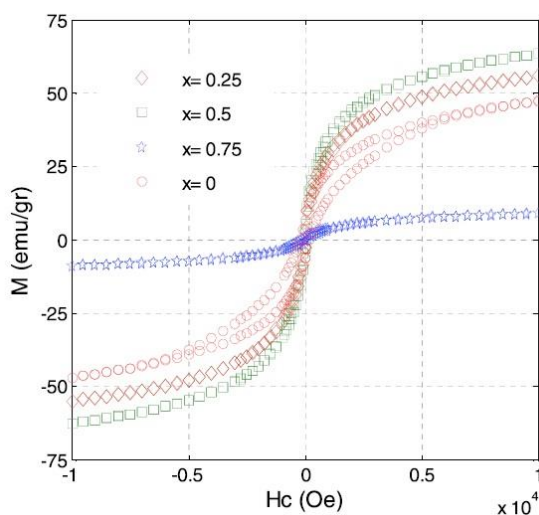


Рисунок 1.28 – Криві магнітного гістерезису зразків $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [41].

Для отримання високих діелектричних властивостей до нікелевого фериту добавляли Li. Формула такого композиту $\text{Li}_{0,5-0,5x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{2,5-0,5x}\text{O}_4$ (рисунок 1.29). Дослідження показали аномально високі діелектричні властивості для $x=0,2$.

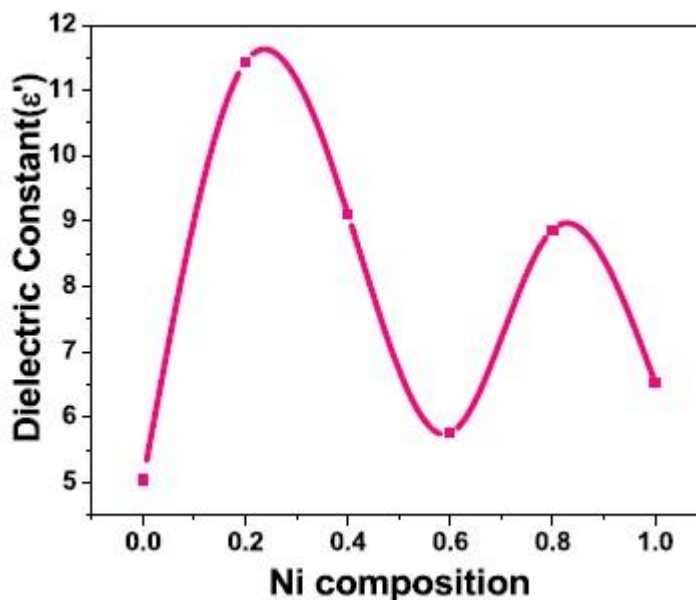


Рисунок 1.29 – Діелектричні властивості зрізків $\text{Li}_{0,5-0,5x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{2,5-0,5x}\text{O}_4$ [46]

1.3.6 Антикорозійні покриття

Для дослідження антикорозійних властивостей вуглецеву сталь покривали шаром NiFe_2O_4 (рисунок 1.30-1.31).

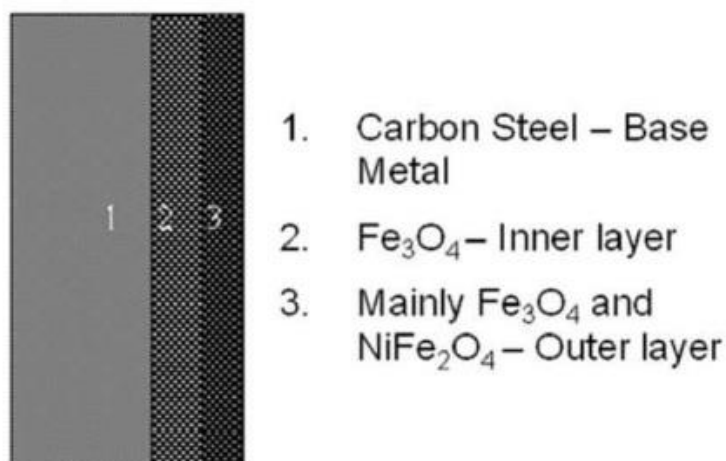


Рисунок 1.30 – Покриття вуглецевої сталі шаром нікелевого фериту [58].

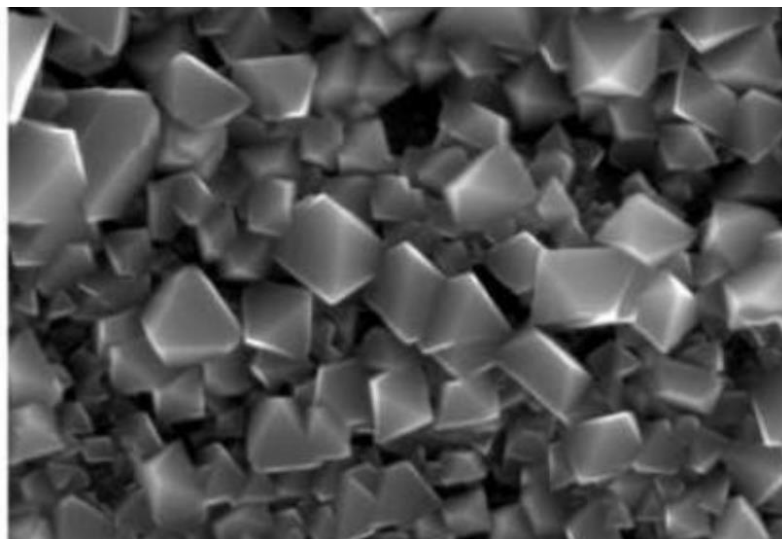


Рисунок 1.31 – ТЕМ плівки нікелевого фериту [58]

Зображення ТЕМ підтверджують однорідність розмірів зерен, вузький діапазон і рівномірний розподіл. Аналіз Мотта-Шотткі показав, що покриття з меншою щільністю розмірних дефектів проявляли підвищену корозійну стійкість. Вимірювання імпедансу змінного струму та вимірювання поляризації постійного струму показали збільшення корозійної стійкості вуглецевої сталі з покриттям NiFe_2O_4 товщиною більше 325 нм у порівнянні з поверхневим покриттям та без покриття Fe_3O_4 [59-60].

2 МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ І МЕТОДИ АНАЛІЗУ

2.1 Методики синтезу

2.1.1 Синтез чистих нікелевих феритів методом співосадження

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ з молярним співвідношенням $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]=1/2$ розчиняли в дистильованій воді і додавали його у розчин цитратної кислоти із розрахунковим співвідношенням катіонів Me / цитратна кислота = 1/1. Потім до отриманого розчину додавали розчин гідроксида амонію (концентрації 20 % мас) для отримання $\text{pH} \sim 7$ (розчин А). Суміш повільно упарювали при постійному перемішуванні за температури 80 °С до утворення гелю (рисунок 2.1), який висушували за температури 230 °С протягом 3 годин до утворення ксерогелю (рисунок 2.2). Останній прожарювали за температур 400, 500 та 600 °С продовж 2 годин у повітряному середовищі.

2.1.2 Синтез чистих нікелевих феритів методом співосадження з горінням

Розчин А повільно упарювали при постійному перемішуванні за температури 80 °С до утворення гелю, що потім перегрівали шляхом подальшого упарювання при постійному перемішуванні до утворення ксерогелю. Останній висушували за температури 230 °С протягом 3 годин, а потім прожарювали при 400, 500 та 600 °С протягом 2 годин у повітряному середовищі.

2.1.3 Синтез композитних нікелевих феритів методом співосадження з горінням на основі вихідного активного вугілля

До розчину А додавали вихідне активне вугілля марки Norit до розрахункового співвідношення нікелевий ферит / вугілля = 6/4 (серія зразків А) та 4/6 (серія зразків Б). Отримані суміші повільно упарювали при постійному перемішуванні

за температури 80 °C до утворення гелів, які перегрівали шляхом подальшого упарювання при постійному перемішуванні до утворення ксерогелів. Останні висушували за температури 230 °C протягом 3 годин, а потім прожарювали за температур 400, 500 та 600 °C протягом 2 годин у повітряному середовищі для серії зразків А та в інертному середовищі для серії зразків Б.

2.1.4 Синтез композитних нікелевих феритів методом співосадження з попереднім ультразвуковим перемішуванням на основі окисненого активного вугілля

До розчину А додавали окиснене активне вугілля (АВ) марки Norit (окиснення проводили концентрованою нітратною кислотою при кип'ятінні протягом 2 годин) до розрахункового співвідношення нікелевий ферит / вугілля = 6/4. Суміш піддавали ультразвуковій обробці протягом 60 хв за температури 40 °C. Потім суміш повільно упарювали при постійному перемішуванні за температури 80 °C до утворення гелю, який висушували за температури 230 °C протягом 3 годин до утворення ксерогелю. Останній прожарювали за температури 500 °C протягом 2 годин у повітряному середовищі.

2.1.5 Синтез композитних нікелевих феритів методом співосадження з горінням на основі окисненого активного вугілля

До розчину А додавали окиснене активне вугілля марки Norit (окиснення проводили концентрованою нітратною кислотою при кип'ятінні протягом 2 годин) до розрахункового співвідношення нікелевий ферит / вугілля = 5/3 і 5/2. Отримані суміші повільно упарювали при постійному перемішуванні за температури 80 °C до утворення гелів, які далі перегрівали шляхом подальшого упарювання при постійному перемішуванні до утворення ксерогелю. Останні висушували за температури 230 °C протягом 3 годин і прожарювали за температури 500 °C протягом 2 годин у інертному середовищі для обох зразків.

Таблиця 2.1 – Таблиця синтезованих зразків

Метод синтезу	Отримані зразки	Короткий опис методу
2.1.1	NF-400Air	Розчин А; упарювання (80 °С); сушка (230 °С); прожарювання (400 °С, повітря)
	NF-500Air	Розчин А; упарювання (80 °С); сушка (230 °С); прожарювання (500 °С, повітря)
	NF-600Air	Розчин А; упарювання (80 °С); сушка (230 °С); прожарювання (600 °С, повітря)
2.1.2	NF*-400Air	Розчин А; упарювання (80 °С); перегрівання; сушка (230 °С); прожарювання (400 °С, повітря)
	NF*-500Air	Розчин А; упарювання (80 °С); перегрівання; сушка (230 °С); прожарювання (500 °С, повітря)
	NF*-600Air	Розчин А; упарювання (80 °С); перегрівання; сушка (230 °С); прожарювання (600 °С, повітря)
2.1.3	Cin/NF(4:6)-400Air	Змішування розчину А з вихідним АВ; упарювання (80 °С); перегрівання; сушка (230 °С); прожарювання (400 °С, повітря)
	Cin/NF (4:6)-500Air	Змішування розчину А з вихідним АВ; упарювання (80 °С); перегрівання; сушка (230 °С); прожарювання (500 °С, повітря)
	Cin/NF (4:6)-600Air	Змішування розчину А з вихідним АВ; упарювання (80 °С); перегрівання; сушка (230 °С); прожарювання (600 °С, повітря)
	Cin/NF(6:4)-400Ar	Змішування розчину А з вихідним АВ; упарювання (80 °С); перегрівання; сушка (230 °С); прожарювання (400 °С, інертна)
	Cin/NF(6:4)-500Ar	Змішування розчину А з вихідним АВ; упарювання (80 °С); перегрівання; сушка (230 °С); прожарювання (500 °С, інертна)
	Cin/NF(6:4)-600Ar	Змішування розчину А з вихідним АВ; упарювання (80 °С); перегрівання; сушка (230 °С); прожарювання (600 °С, інертна)
2.1.4	Cox/NF(4:6)*-500Air	Змішування (ультразвукове) розчину А з вихідним АВ; упарювання (80 °С); сушка (230 °С); прожарювання (500 °С, повітря)
2.1.5	Cox/NF(3:5)-500Ar	Змішування розчину А з вихідним АВ; упарювання (80 °С); перегрівання; сушка (230 °С); прожарювання (500 °С, інертна)
	Cox/NF(2:5)-500Ar	Змішування розчину А з вихідним АВ; упарювання (80 °С); перегрівання; сушка (230 °С); прожарювання (500 °С, інертна)

2.2 Методи аналізу

2.2.1 Рентгенофазовий аналіз

Рентгенофазовий аналіз (РФА) отриманих зразків проводили на приладі Rigaku Ultima IV у мідному Cu K_α випромінюванні ($\lambda=0,154184$ нм) зі швидкістю 2 град/хв.

Результатом досліджень є представлені далі дифрактограми.

Наведене дослідження проводили в сертифікованій лабораторії RIGAKU інженерно-хімічного факультету КПІ ім. Ігоря Сікорського.

2.2.2 Елементний аналіз

Елементний аналіз здійснювали на приладі EXPERT 3L методом неруйнівного енергодисперсійного рентгенофлюоресцентного аналізу (ЕДРФА) без використання еталонів.

Результатом вимірювань є значення масового вмісту знайдених хімічних елементів.

Наведене дослідження проводили в Центрі колективного користування інженерно-хімічного факультету КПІ ім. Ігоря Сікорського.

2.2.3 ІЧ-спектроскопія

Усі спектри записували за допомогою спектрометра з параметрами приладу: робочий діапазон $8000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, роздільна здатність – $0,5\text{ см}^{-1}$. При записі спектрів у режимі пропускання, якщо не вказано інше, використовують діапазон $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, кількість сканів – 32, роздільна здатність – 4 см^{-1} . Для того, щоб мати можливість порівнювати інтенсивності смуг поглинання у спектрах, дотримуються умов: розмір отвору, для якого записують фоновий спектр, відповідає розміру

зразку, зразок повністю перекриває отвір, діапазон чутливості приладу для запису фону та зразку однаковий.

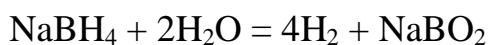
Зразки твердих неорганічних та органічних сполук пресують у таблетки з KBr (1-2% зразку за масою).

Зразки активованого вугілля, вуглецевих нанотрубок, частинок напівпровідників записують, наносячи зразок на скельце KBr шляхом натирання (вуглецеві зразки) або випарювання проби суспензії частинок в органічному розчиннику. Фон записують відносно скельця KBr. Кількість сканів 128 або 1024.

2.2.4 Дослідження каталітичних властивостей

Каталітичні властивості досліджували на волюмометричній установці.

В якості модельної реакції обрали реакцію окисно-відновного рідиннофазного гетерогенного каталітичного розкладання борогідриду натрію (як носія водню, 10,57 % мас.):



2.2.5 Дослідження магнітних властивостей

Коерцитивну силу, питому намагніченість насичення та залишкову індукцію вимірювали балістичним методом на магнітометрі Штейнберга (рисунок 2.1). Метод вимірювання полягає у зміні магнітного потоку, що проходить через вимірювальну котушку, яка оточує зразок, при зміні напруженості намагнічуючого поля.

Потужний електромагніт 1 розвиває напруженість поля в зазорі 80-10-120-960 кА/м (10-12 кілоЕрстед). В каналі полярних башмаків 2 розміщена невелика піч або соляна ванна 3. В зазорі електромагніта знаходиться балістична котушка 5. Величина потоку, зчепленого з котушкою, пропорційна намагніченості насичення зразку і напруженості поля, тому відхилення гальванометра 4 становить:

$$\alpha = kS(4\pi l_s + H_e),$$

де k – коефіцієнт; S – площа поперечного перерізу зразка; H_e – зовнішнє поле.

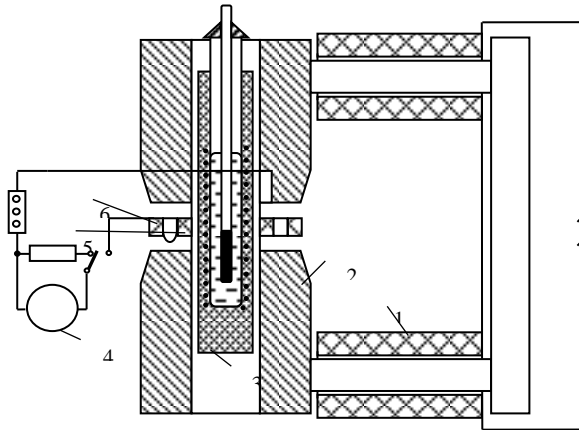


Рисунок 2.1 – Схема магнітометра Штейнберга

Для компенсації зміни поля при внесенні або видаленні зразка слугує компенсаційна котушка 6, Е.Р.С. якої пропорційна зміні зовнішнього поля H_e . При належному числі витків:

$$\alpha = 4\pi kSl_S.$$

Калібрування магнітометр здійснювалося за допомогою зразків, намагніченість яких відома, або використовують в якості еталону зразок із серії, яку потрібно дослідити, але оброблений так, щоб він складався на 100% з феромагнітної фази.

Результатами досліджень є виміряні коерцитивна сила, питома намагніченість насичення та залишкова індукція.

Наведене дослідження проводили в Інституті металофізики імені Г.В. Курлюмова НАН України.

3 ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1 ІЧ-спектроскопія

Для аналізованих зразків характерні дві смуги поглинання (рисунок 3.1): діапазон частот $500\text{--}630\text{ cm}^{-1}$ – коливання тетраедричної ділянки, та діапазон частот $400\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ – коливання октаедричної ділянки. Розчеплення коливань обох смуг поглинання не розглядається в літературі.

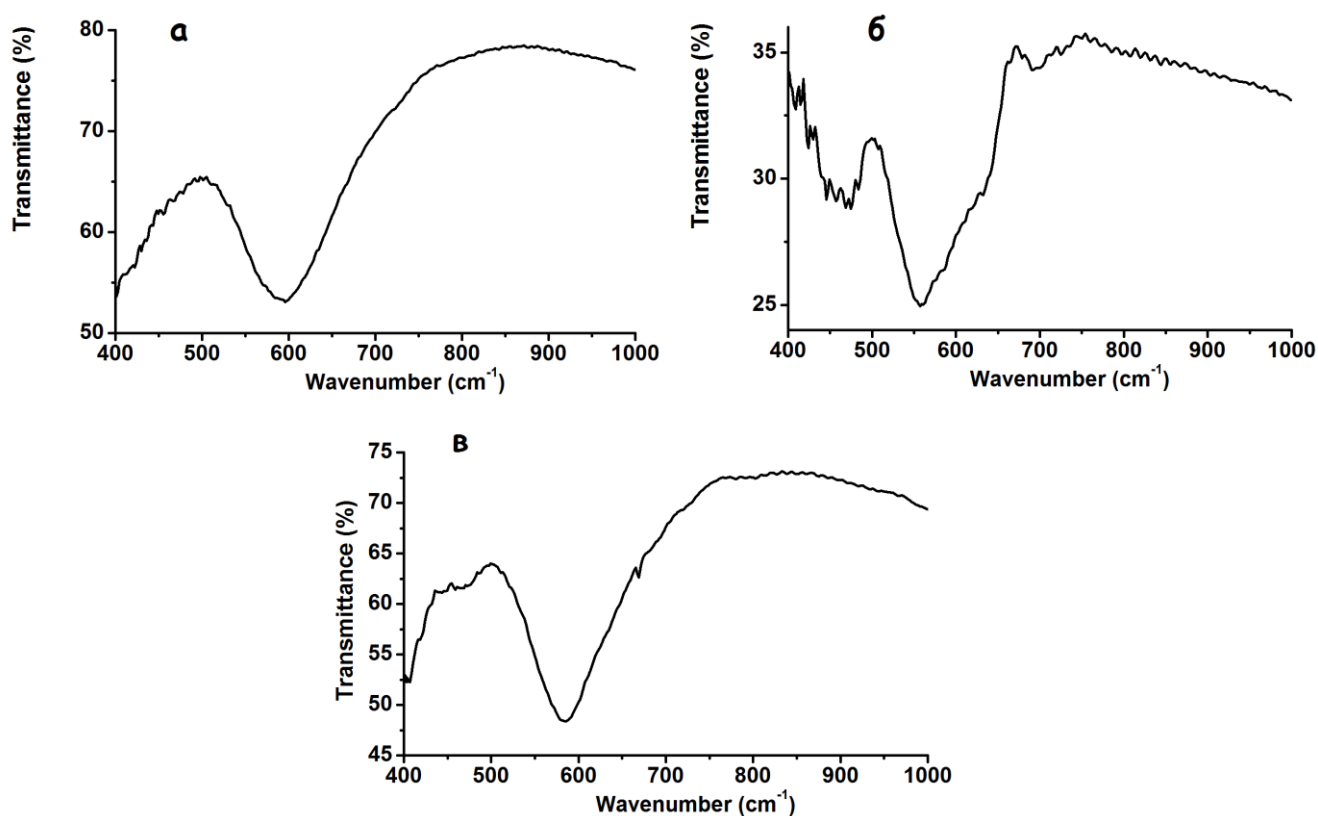


Рисунок 3.1 – ІЧ-спектри зразків нікелевих феритів: а) NF*-400Air; б) Cin/NF(4:6)-400Air; в) Cox/NF(2:5)-500Ar

ІЧ-спектри феритів демонструють дві різні смуги, що відповідають коливанням тетраедричних (А) і октаедричних (В) положень, представлених у вигляді ν_1 та ν_2 [61]. Тетраедричні іони коливаються вздовж лінії зв'язку катіонів до сусідніх іонів кисню, октаедричні катіони коливаються по осі, перпендикулярній до

зв'язку тетраедричних металів та іонів кисню [62]. Такі коливання характерні шпінельним феритам.

Розчеплення смуги ІЧ-поглинання тетраедричних і октаедричних свідчить про зміну міцності зв'язків між тими ж катіонами металів, що присутні на двох ділянках, свідчить про те зразки є зворотною шпінеллю.

3.2 Елементний аналіз

Результати елементного аналізу наведені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Елементний склад досліджуваних зразків

Зразок	Вміст, %	
	Ni	Fe
NF-400Air	37,8	62
NF*-400Air	37,7	61,6
Cin/NF(4:6)-400Air	38,1	61,8
Cin/NF(6:4)-400Ar	37,9	62
Cox/NF(2:5)-500Ar	38,1	61,9

3.3 РФА дослідження

Формування кубічної фази шпінелі в чотирьох зразках підтверджено моделями РФА-спектрів (рисунки 3.2-3.5). В усіх зразках спостерігається наявність домішок, таких як: NiO, Fe₂O₃ та FeO. Наявність піків, які відповідають цим сполукам пояснюється структурою нікелевих феритів. Елементарна комірня наночасточки представлена з 8ми атомів NiFe₂O₄. В такій елементарній комірці можуть існувати комплекси NiO₆, FeO₆, [Ni²⁺Fe²⁺]⁴⁺ та кластери Fe₃O₄.

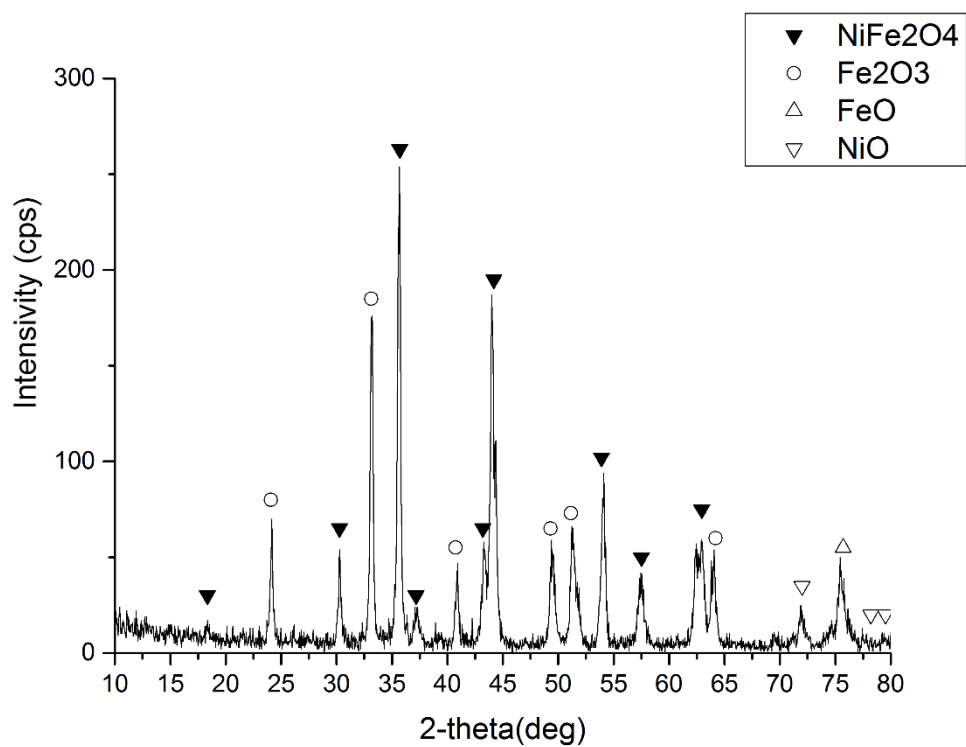


Рисунок 3.2 – РФА-спектр для зразка NF-400Air

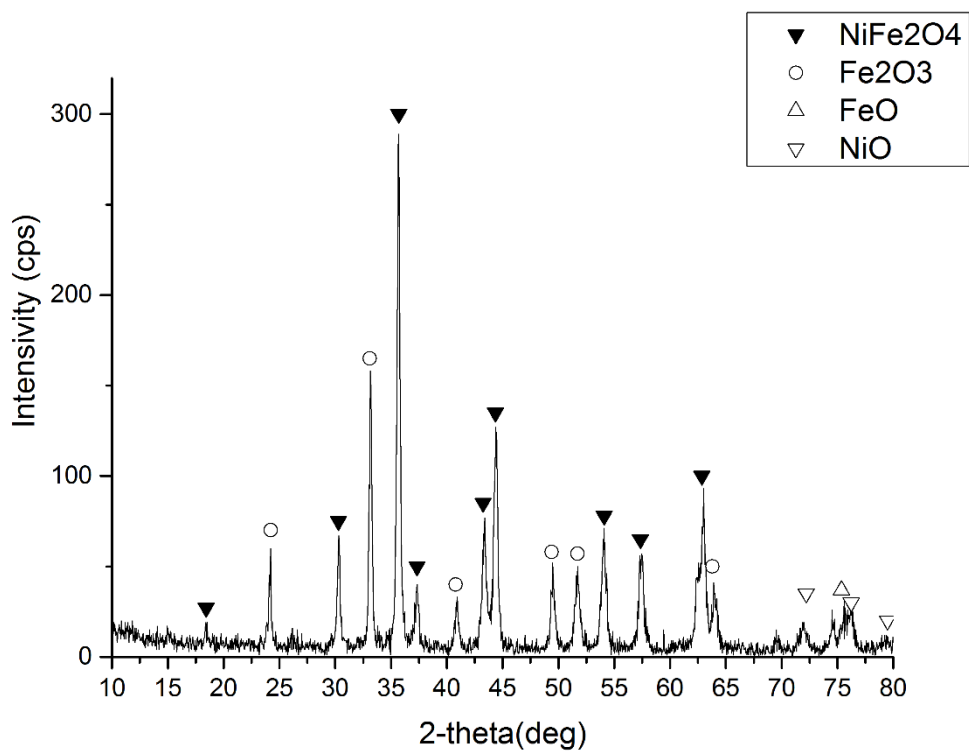


Рисунок 3.3 – РФА-спектр для зразка NF*-400Air

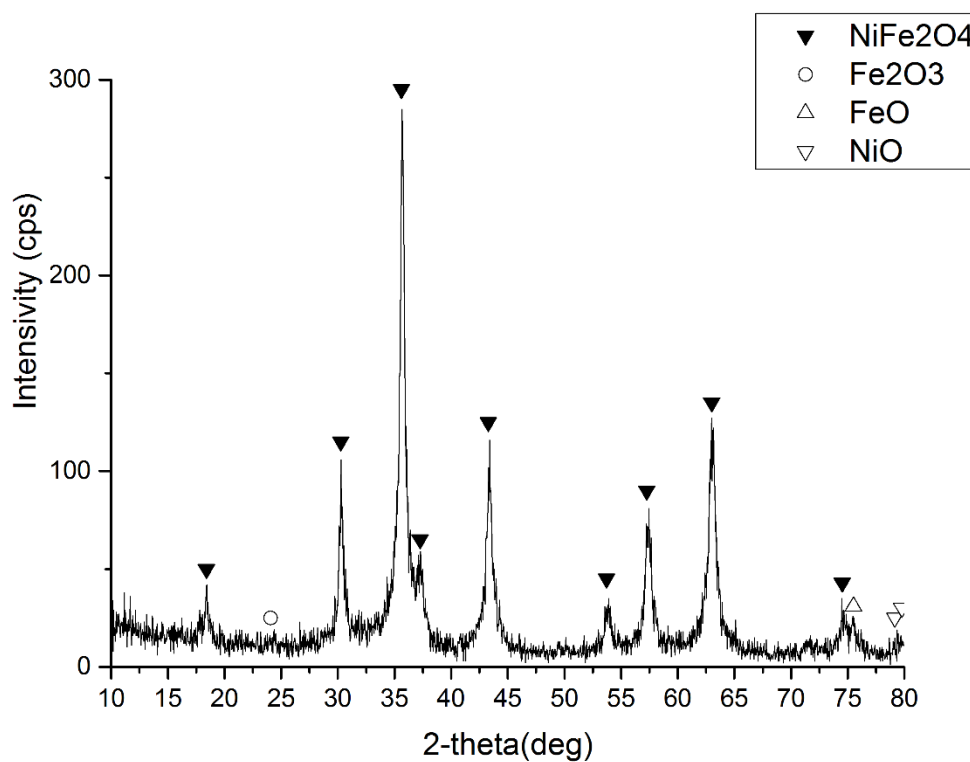


Рисунок 3.4 – РФА-спектр для зразка Cin/NF(4:6)-400Air

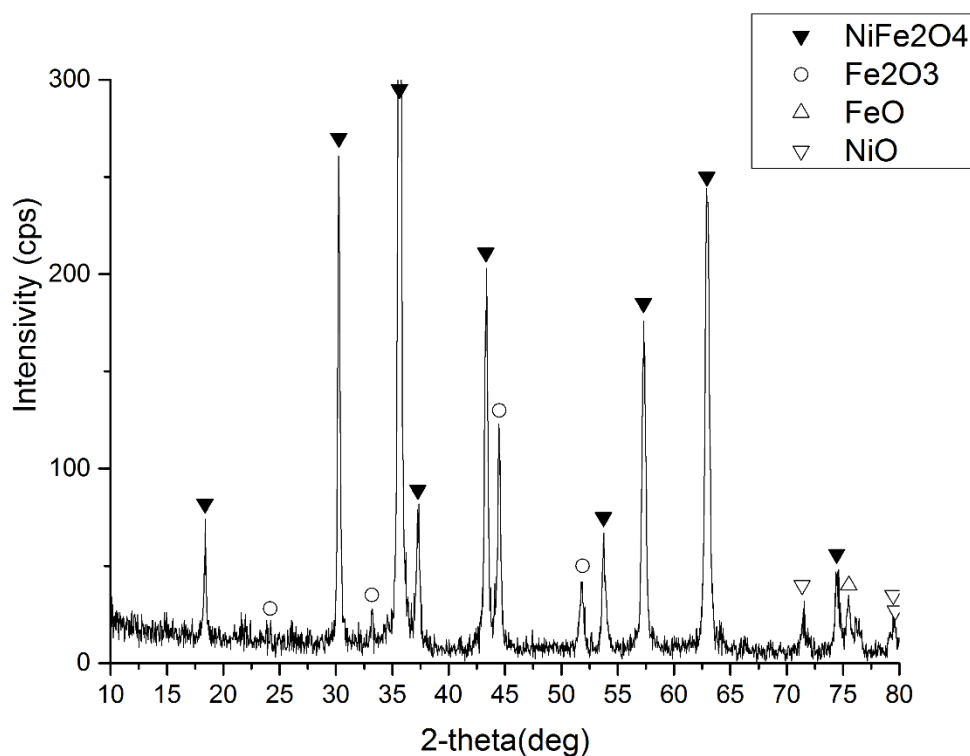


Рисунок 3.5 – РФА-спектр для зразка Cox/NF(2:5)-500Ar

Широкі лінії РФА-спектрів свідчать про нанорозмірну структуру (згідно ISO/TK 229 нанорозмір складає >100 нм). Параметр решітки (a) та середній роз-

мір часточок (розрахований за формулою 1.1) наведені в таблиці 3.2. Розмір зразків добре узгоджується з тими, що вказані для макророзмірних матеріалів (8,33) [62].

Таблиця 3.2 – Параметри зерен досліджуваних зразків

Зразки	Параметри зерен		
	Параметр решітки, а	Розмір кристалу, Å	Розмір кристалу, нм
NF-400Air	8,364	443	44,3
NF*-400Air	8,37	297	29,7
Cin/NF(4:6)-400Air	8,352	157	15,7
Coх/NF(2:5)-500Ar	8,3508	218	21,8

3.4 Каталітичні дослідження

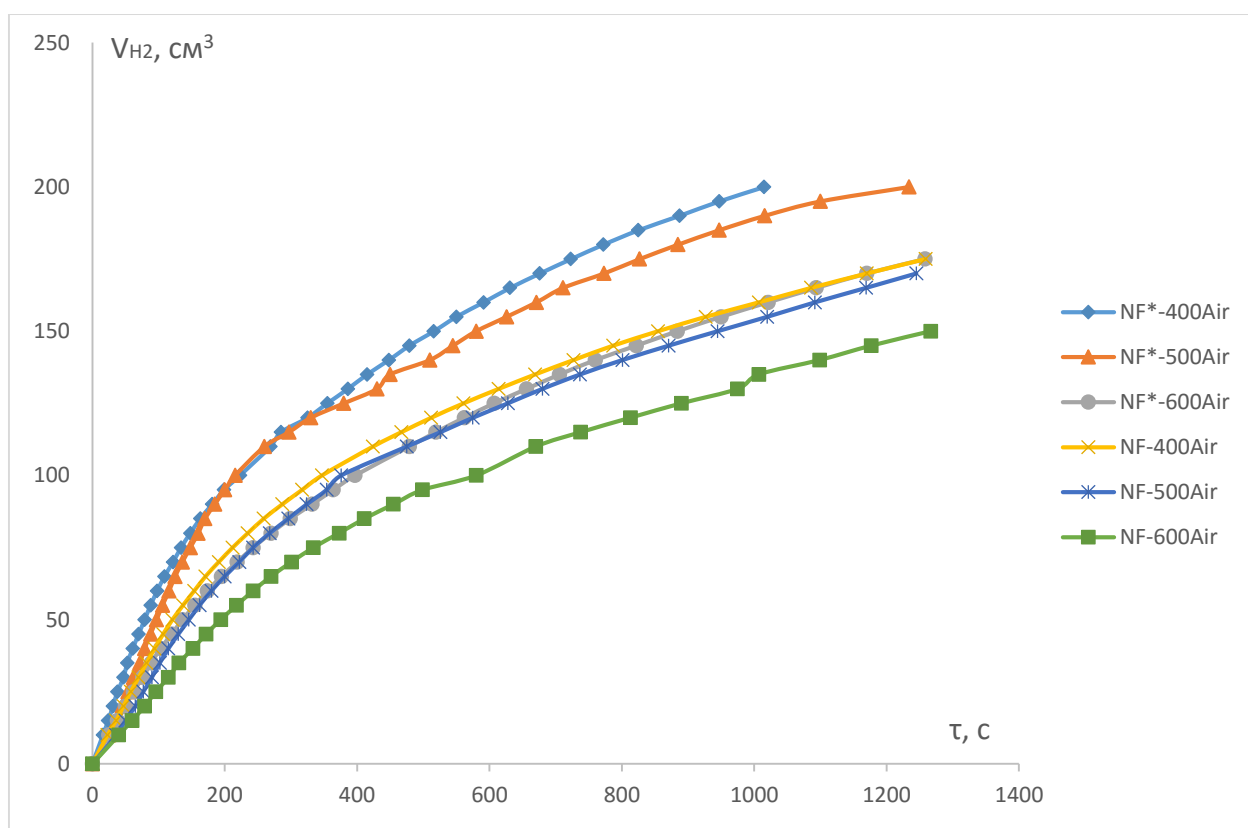


Рисунок 3.6 – Залежність об'єму виділеного водню від часу реакції $NaBH_4$ з $NiFe_2O_4$ за температури 60 °C

Як видно на рисунку 3.6, зразки чистих нікелевих феритів, отримані методом співосадження з горінням, проявляють вищу каталітичну активність, ніж зразки, отримані методом співосадження. Причому, зразки феритів, прожарені за нижчої температури (400 °C), є більш активними, ніж прожарені за вищих температур (500 і 600 °C).

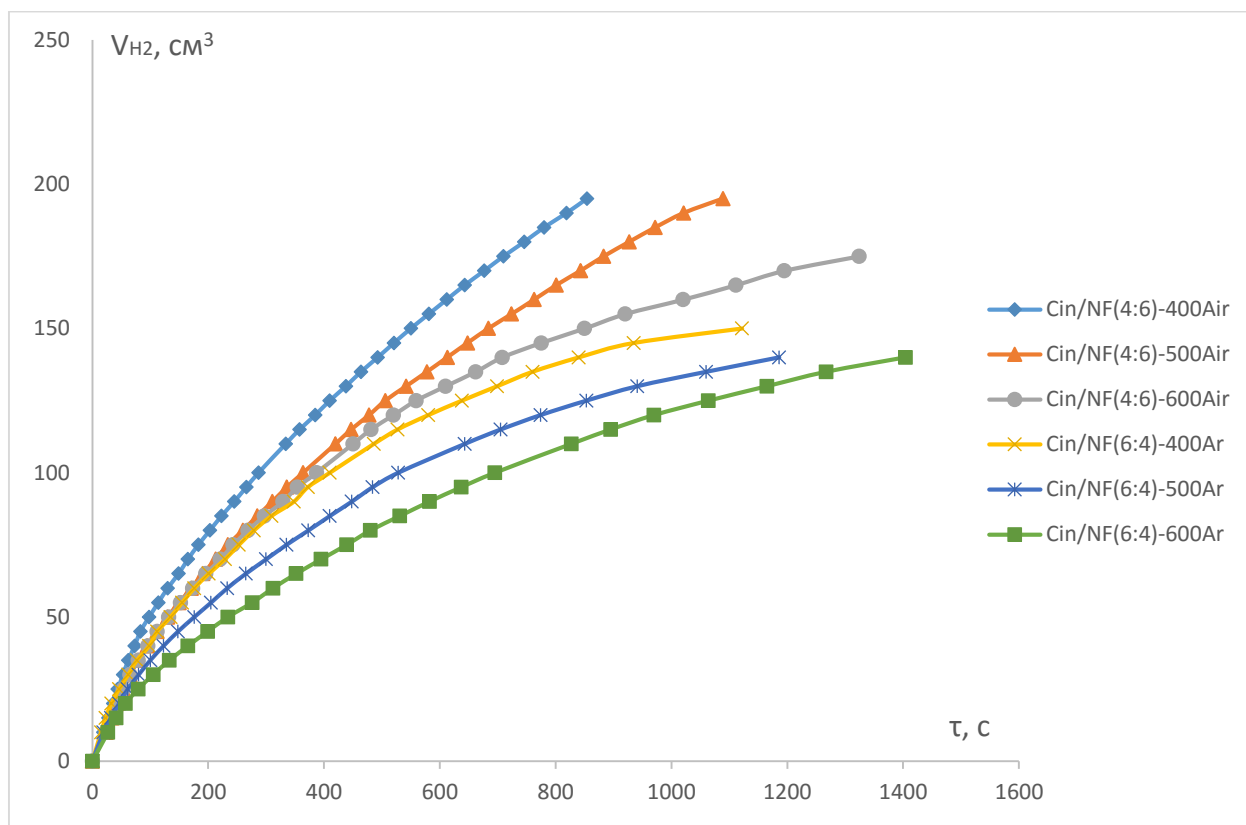


Рисунок 3.7 – Залежність об'єму виділеного водню від часу реакції $NaBH_4$ з композитами $NiFe_2O_4/AB_V$ за температури 60 °C

Як видно з кривих залежності об'єму виділеного водню від часу реакції $NaBH_4$ з композитами $NiFe_2O_4/AB_V$ (рисунок 3.7) нижча температура прожарювання (400 °C) сприяє проявленню вищої каталітичної активності зразків, ніж вищі температури прожарювання (500 і 600 °C). Також, менший вміст AB_V (співвідношення $NF/AB_V = 6:4$) сприяє вищій каталітичній активності зразків, ніж більший вміст (4:6).

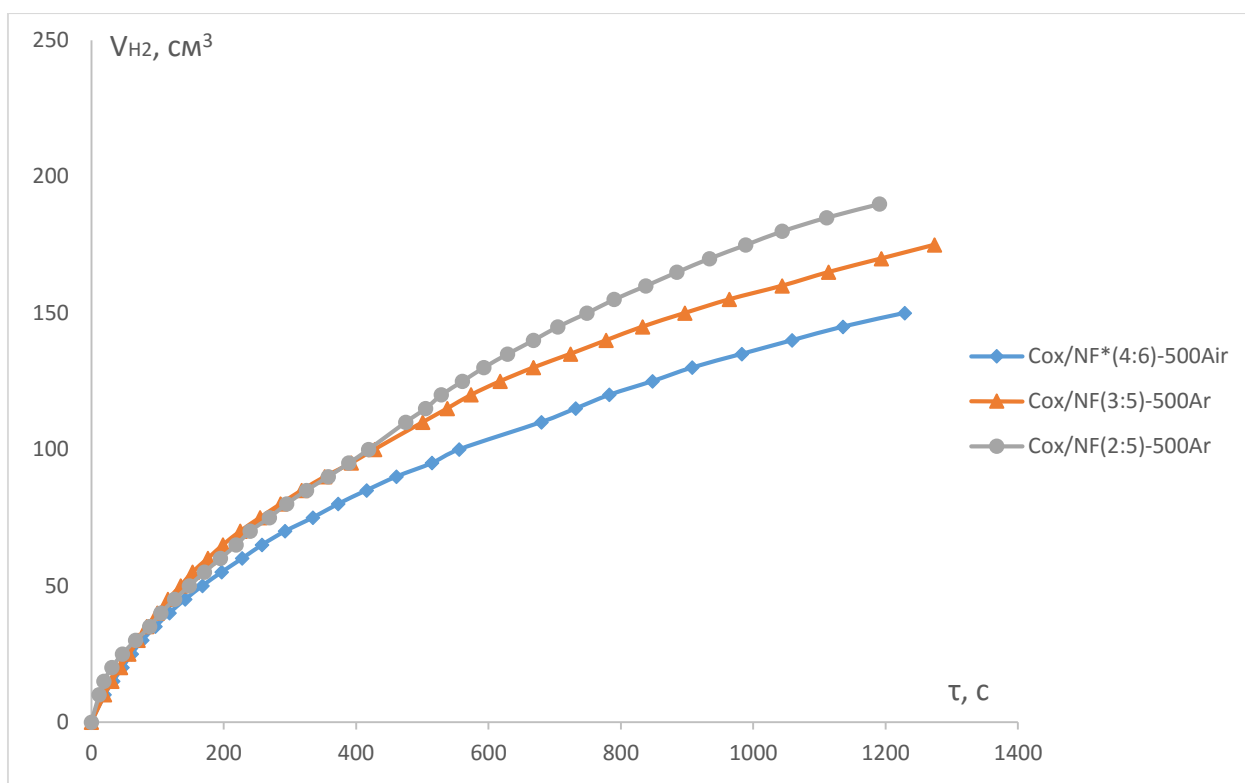


Рисунок 3.8 – Залежність об'єму виділеного водню від часу реакції NaBH_4 з композитами $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ABO}$ за температури $60\text{ }^\circ\text{C}$

З кривих залежності об'єму виділеного водню від часу реакції NaBH_4 для композитів нікелевих феритів на основі окисненого АВ (рисунок 3.8) видно, що зразки, отримані методом співосадження з горінням, мають вищу каталітичну активність, ніж зразки отримані методом співосадження з попереднім ультразвуковим перемішуванням. Причому, низький вміст ABO (співвідношення $\text{НФ}/\text{ABO} = 5:2$) сприяє вищій каталітичній активності, ніж високий вміст (5:3).

Аналогічна ситуація спостерігається для таких же кривих, знятих за температур 70 (рисунки 3.9-3.11) та $80\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунки 3.12-3.14).

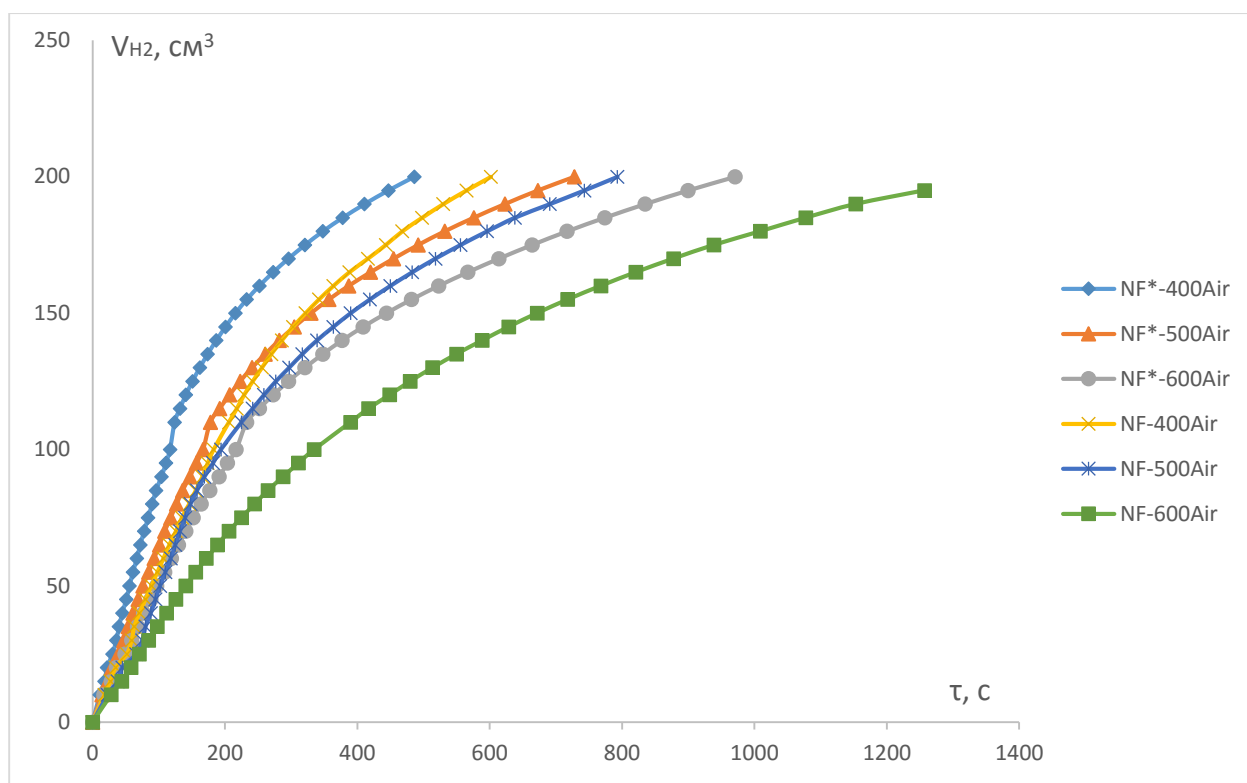


Рисунок 3.9 – Залежність об'єму виділеного водню від часу реакції NaBH_4 з NiFe_2O_4 за температури $70\text{ }^\circ\text{C}$

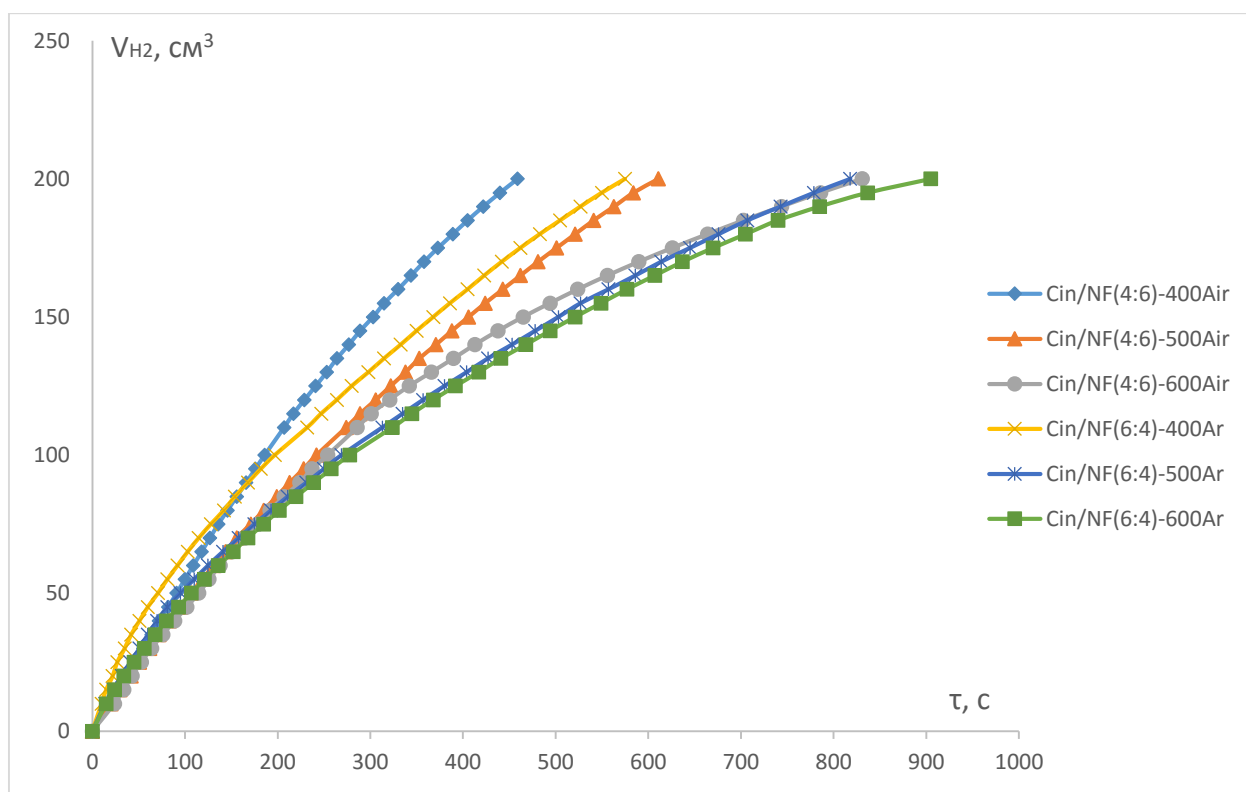


Рисунок 3.10 – Залежність об'єму виділеного водню від часу реакції NaBH_4 з композитами $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AB}_B$ за температури $70\text{ }^\circ\text{C}$

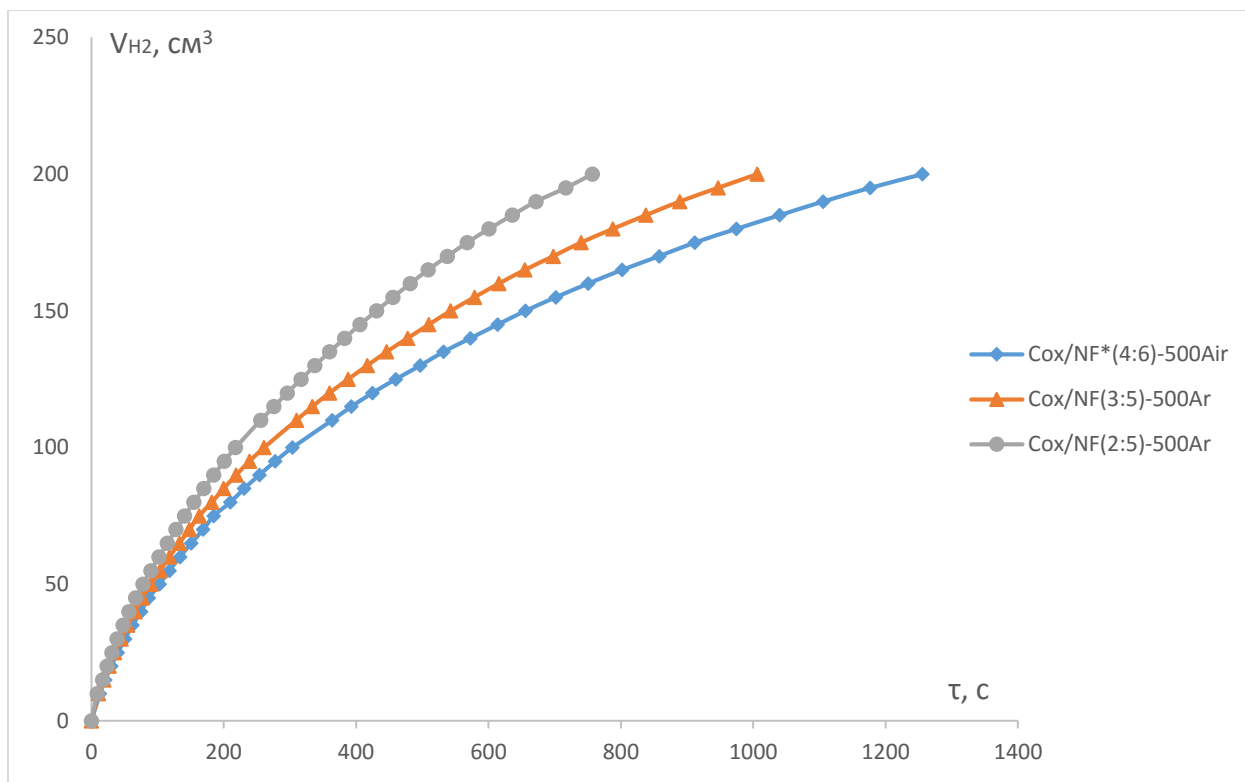


Рисунок 3.11 – Залежність об'єму виділеного водню від часу реакції NaBH_4 з композитами $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AB}_\text{O}$ за температури 70°C

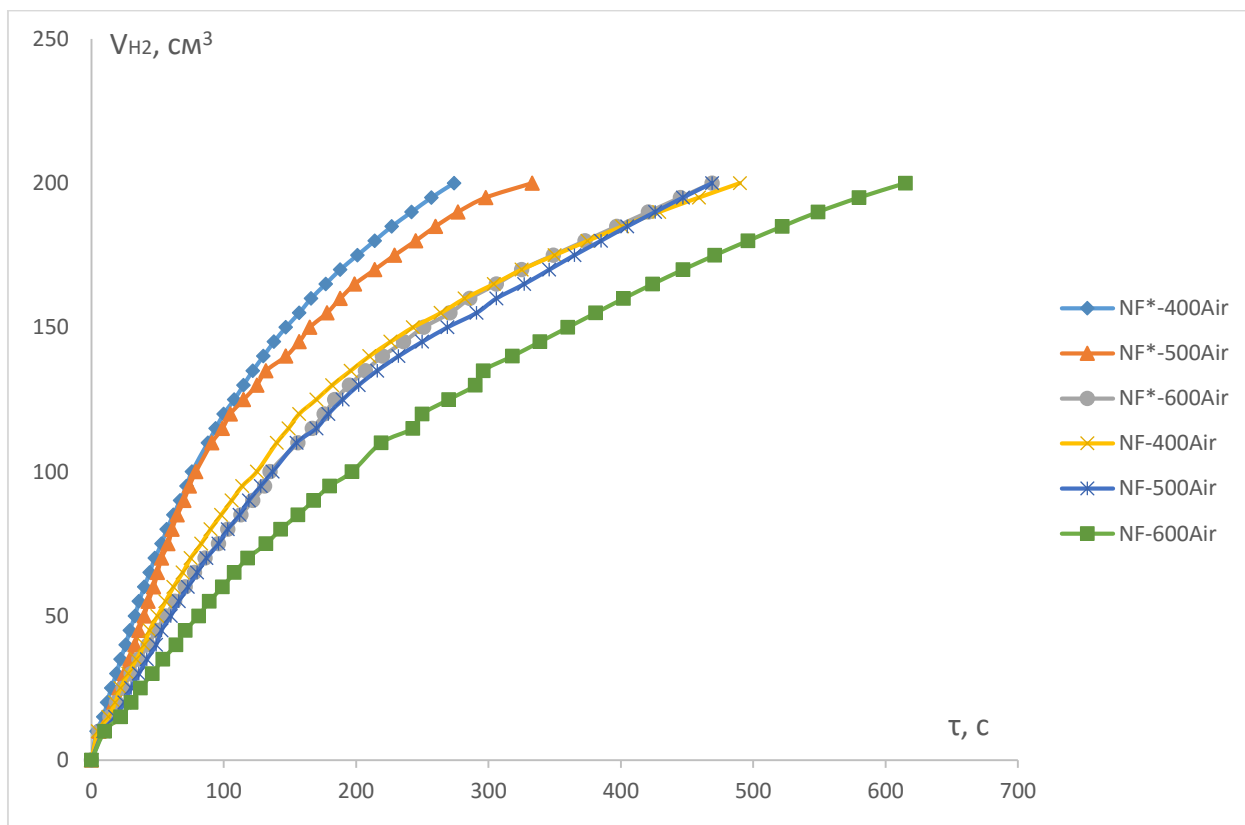


Рисунок 3.12 – Залежність об'єму виділеного водню від часу реакції NaBH_4 з NiFe_2O_4 за температури 80°C

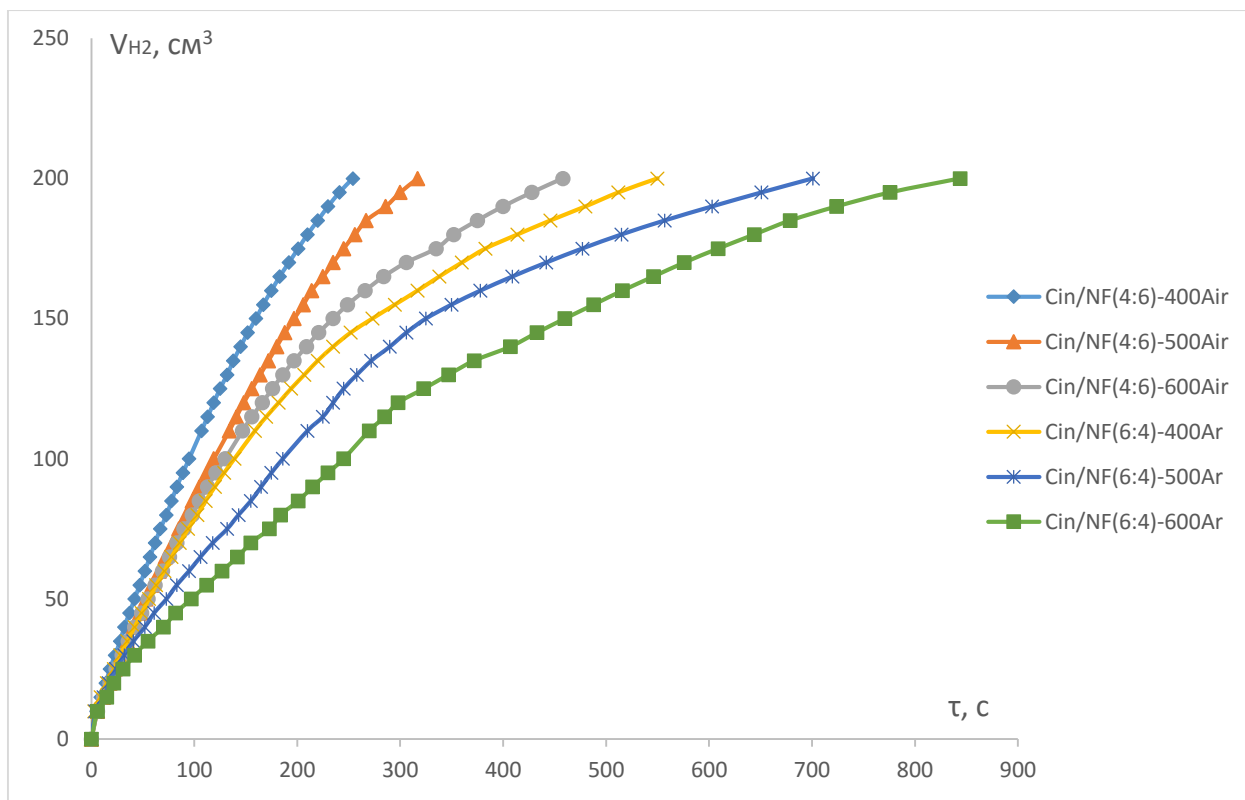


Рисунок 3.13 – Залежність об'єму виділеного водню від часу реакції NaBH_4 з композитами $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AB}_\text{B}$ за температури $80\text{ }^\circ\text{C}$

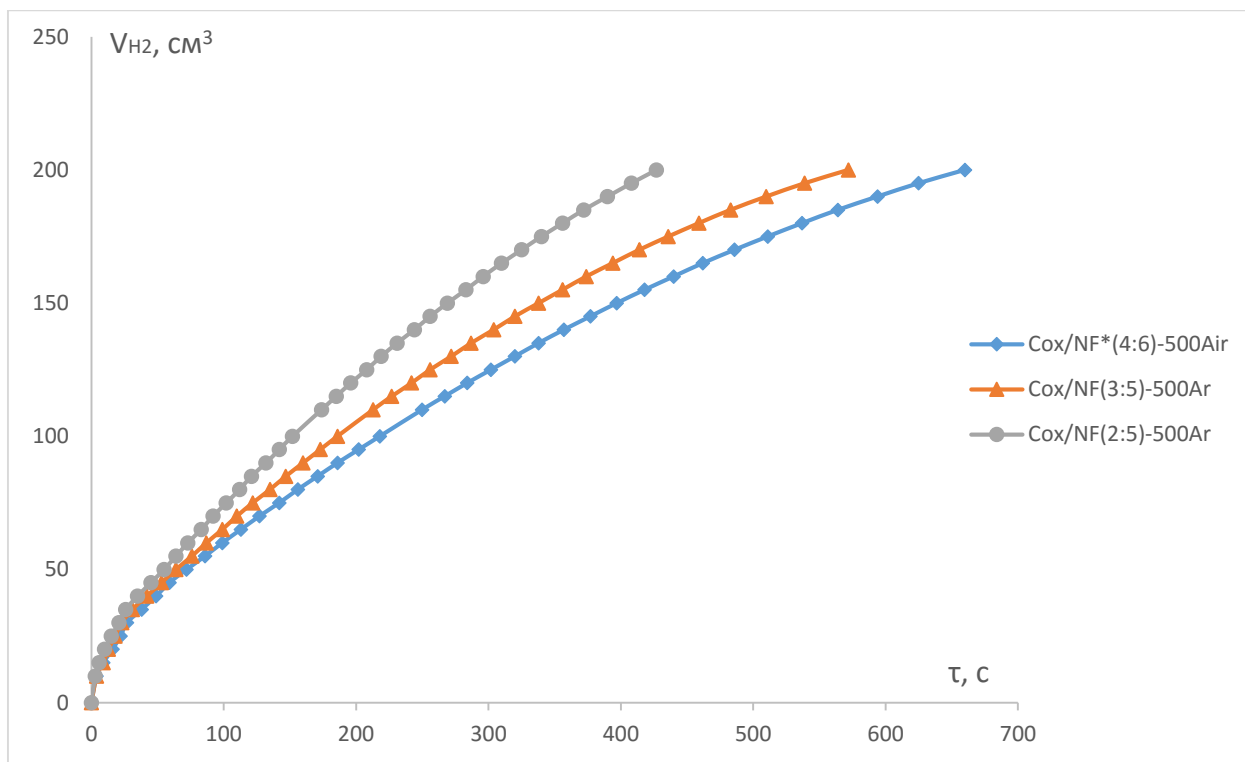


Рисунок 3.14 – Залежність об'єму виділеного водню від часу реакції NaBH_4 з композитами $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AB}_\text{O}$ за температури $80\text{ }^\circ\text{C}$

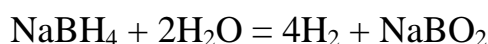
3.5 Кінетичний розрахунок

Для знаходження кінетичних параметрів (константи швидкості, енергії активації та константи Арреніуса) каталітичної реакції гідролізу NaBH_4 на NiFe_2O_4 та їх композитів слід:

- 1) перевести графічну залежність об'єму виділеного водню від часу реакції до графічної залежності концентрації NaBH_4 від часу реакції;
- 2) визначити порядок реакції;
- 3) розрахувати константи швидкості реакцій при різних температурах;
- 4) розрахувати енергії активації реакцій;
- 5) розрахувати константи Арреніуса.

3.5.1 Розрахунок концентрації NaBH_4

Реакція гідролізу борогідриду натрію:



Для розрахунку концентрації борогідриду натрію ($C_\tau(\text{NaBH}_4)$, г/см³) у кожній експериментальній точці реакції (момент часу τ , с) від об'єму водню використали формулу 3.1:

$$C_\tau(\text{NaBH}_4) = C_0(\text{NaBH}_4) - C_{\text{зм}}^\tau(\text{NaBH}_4), \quad (3.1)$$

де $C_0(\text{NaBH}_4)$ – початкова концентрація NaBH_4 , яка визначається за (3.2), г/см³; $C_{\text{зм}}^\tau(\text{NaBH}_4)$ – зменшення концентрації NaBH_4 у момент часу τ (формула 3.3), г/см³.

$$C_0(\text{NaBH}_4) = \frac{m(\text{NaBH}_4)}{V(\text{H}_2\text{O})} \omega, \quad (3.2)$$

де $m(\text{NaBH}_4)$ – наважка NaBH_4 , г;

$V(\text{H}_2\text{O})$ – об'єм води для приготування реакційної суміші, см^3 ;

ω – ступінь чистоти NaBH_4 , 0,98 мас. част.

$$C_{3M}^{\tau}(\text{NaBH}_4) = \frac{V^{\tau}(\text{H}_2) \cdot M(\text{H}_2)}{n \cdot V_m \cdot k \cdot V(\text{H}_2\text{O})}, \quad (3.3)$$

де $V^{\tau}(\text{H}_2)$ – об'єм виділеного водню в момент часу τ , см^3 ;

$M(\text{H}_2)$ – молярна маса H_2 , 2 г/моль;

n – кількість виділених молей H_2 з борогідриду натрію, 2;

V_m – молярний об'єм газу, $22400 \text{ см}^3/\text{моль}$;

k – коефіцієнт перерахунку, частка водню у NaBH_4 , 0,105736158.

За розрахованими концентраціями побудуємо криві залежності концентрації борогідриду натрію від часу реакції (рисунки 3.15-3.23).

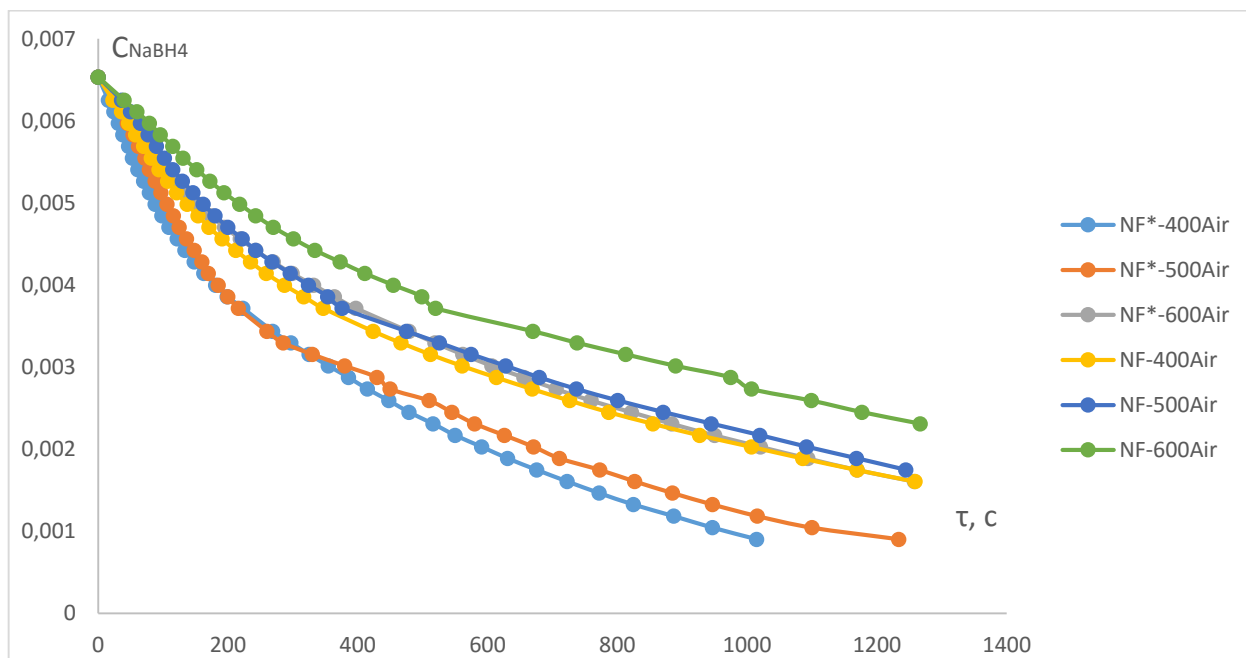


Рисунок 3.15 – Залежність концентрації NaBH_4 від часу реакції з NiFe_2O_4 за температури 60°C

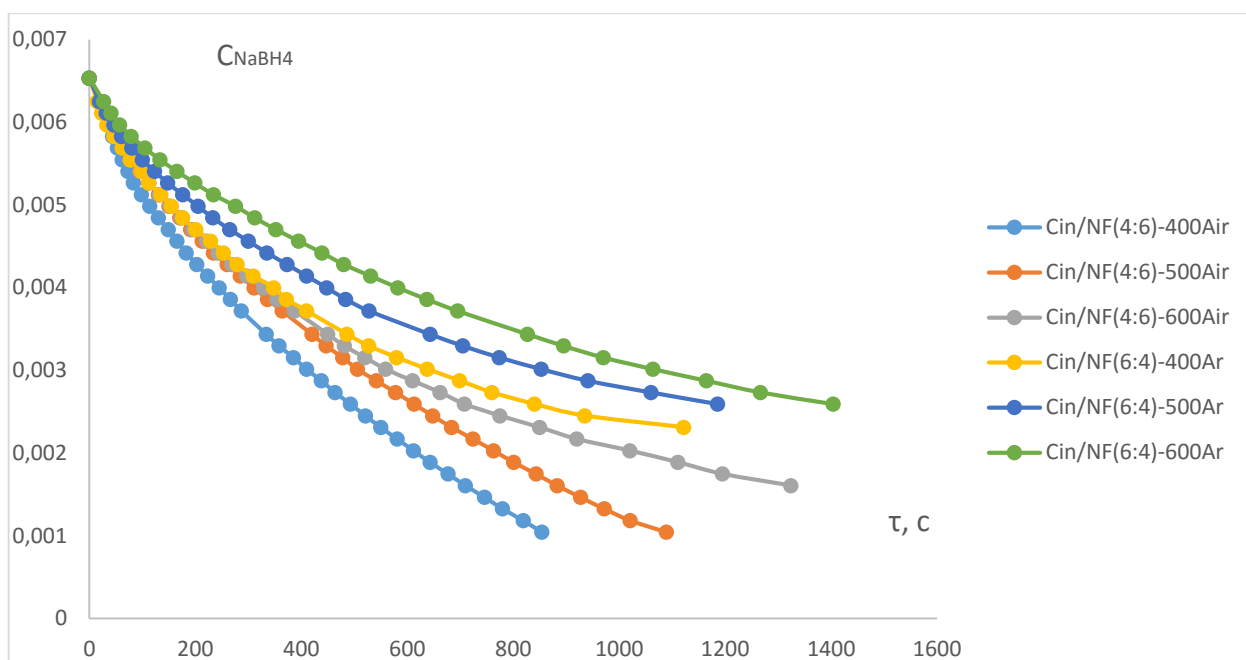


Рисунок 3.16 – Залежність концентрації $NaBH_4$ від часу реакції з композитами $NiFe_2O_4/AB_B$ за температури 60 °C

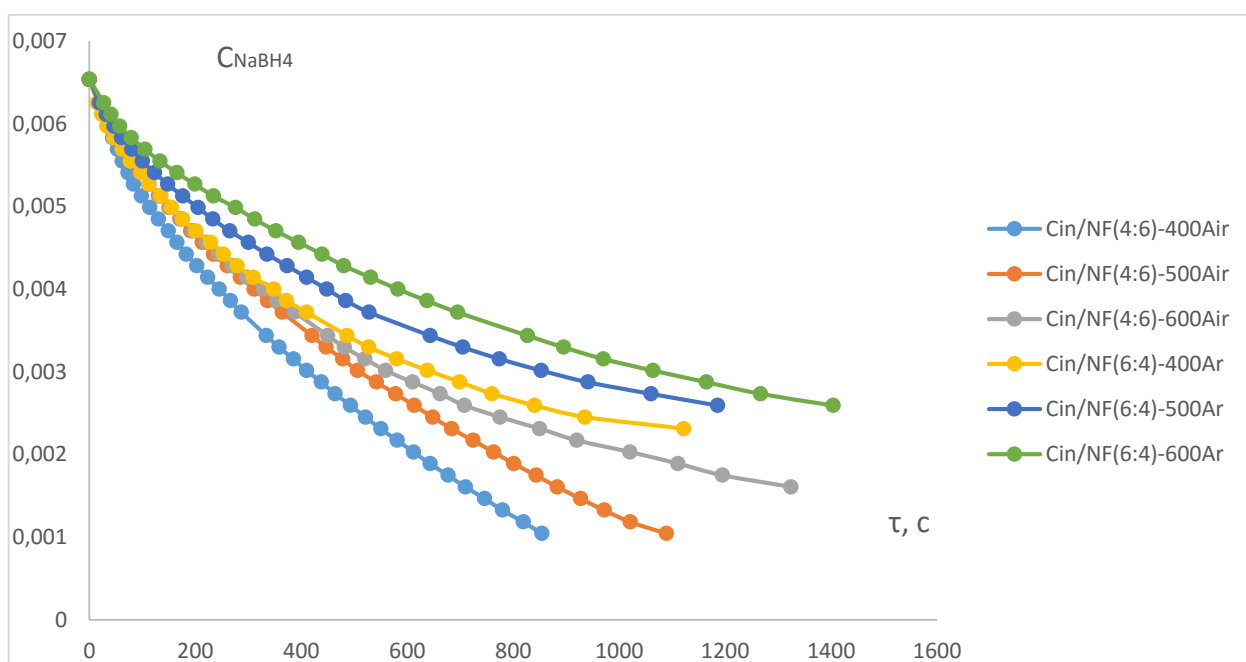


Рисунок 3.17 – Залежність концентрації $NaBH_4$ від часу реакції з композитами $NiFe_2O_4/AB_O$ за температури 60 °C

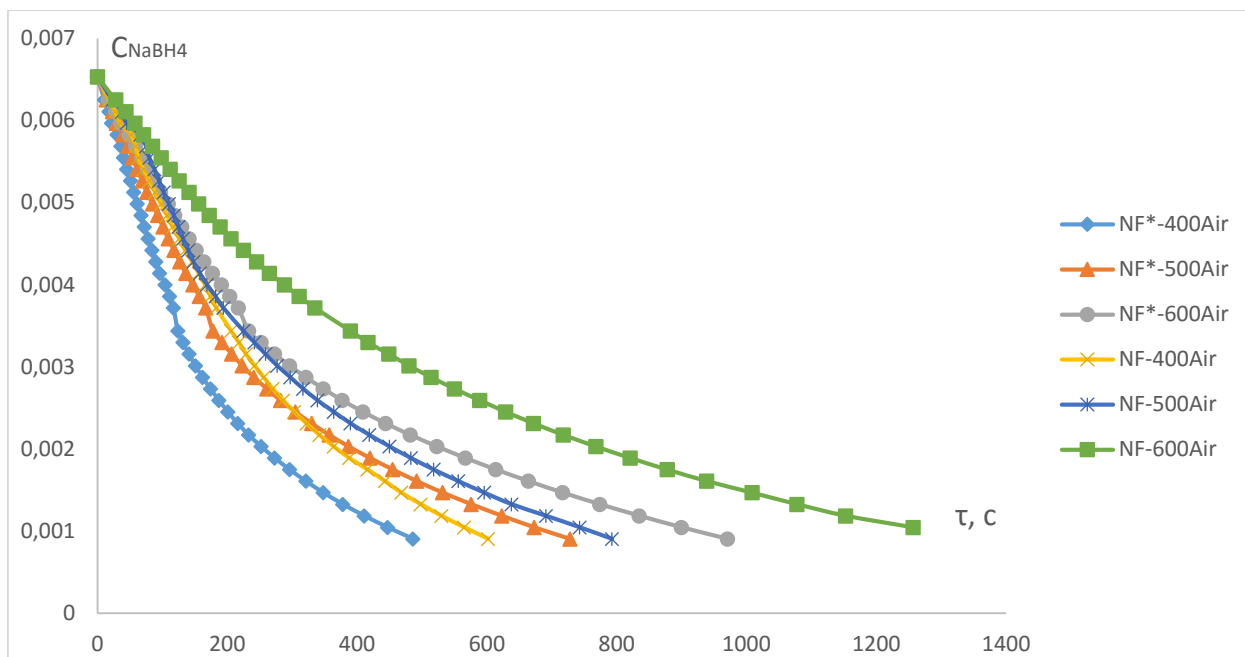


Рисунок 3.18 – Залежність концентрації NaBH_4 від часу реакції з NiFe_2O_4 за температури 70 °C

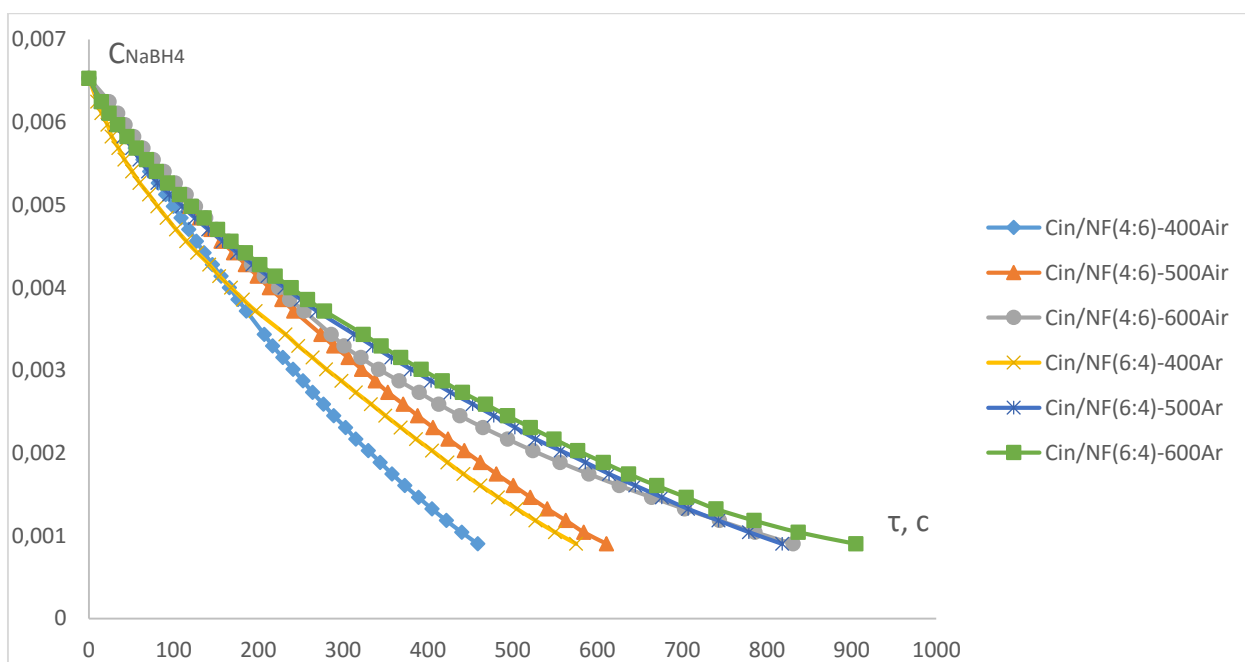


Рисунок 3.19 – Залежність концентрації NaBH_4 від часу реакції з композитами $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AB}_B$ за температури 70 °C

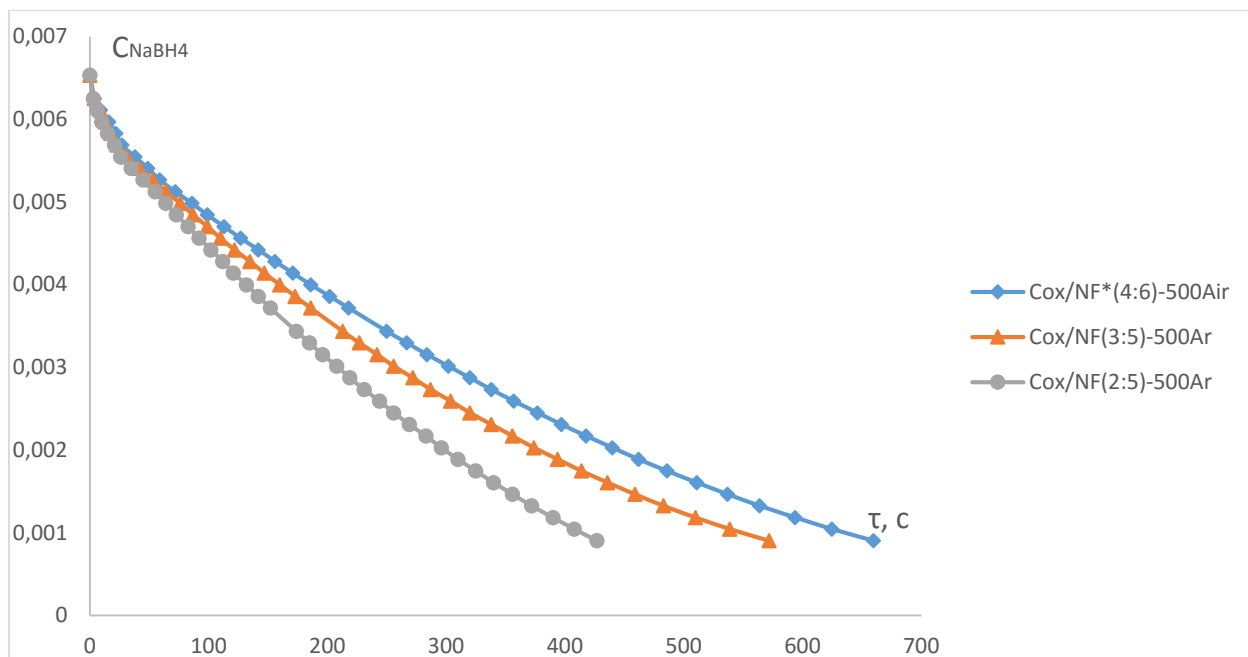


Рисунок 3.20 – Залежність концентрації $NaBH_4$ від часу реакції з композитами $NiFe_2O_4/ABO$ за температури 70 °C

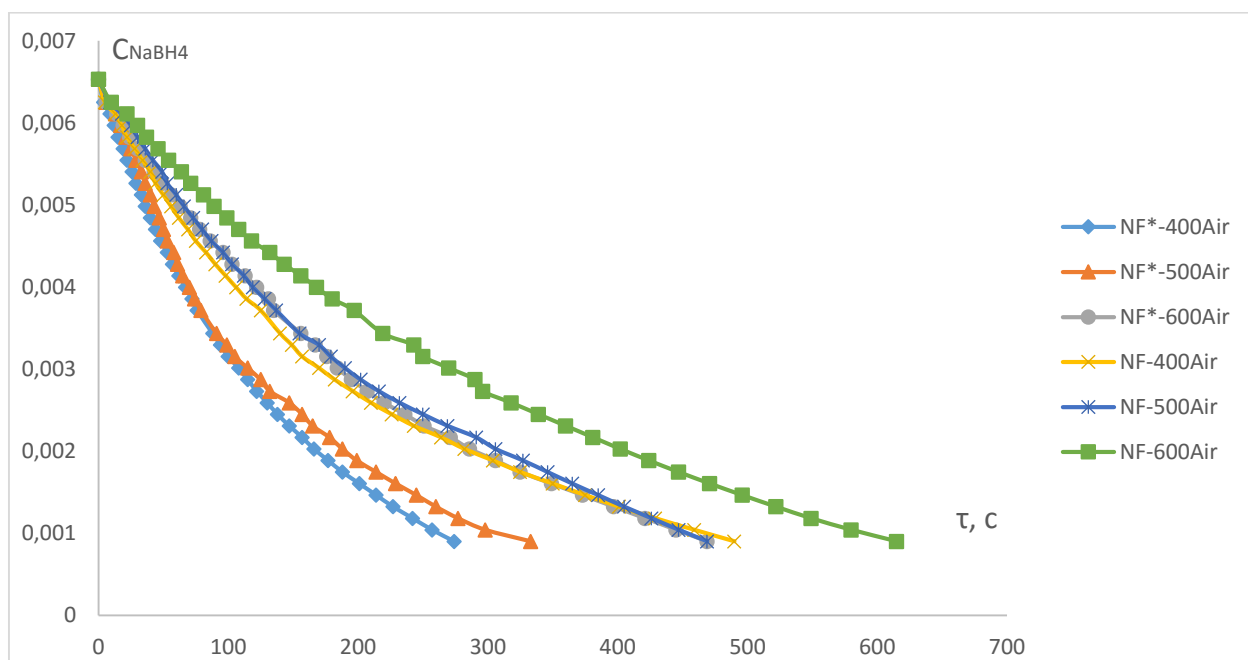


Рисунок 3.21 – Залежність концентрації $NaBH_4$ від часу реакції з $NiFe_2O_4$ за температури 80 °C

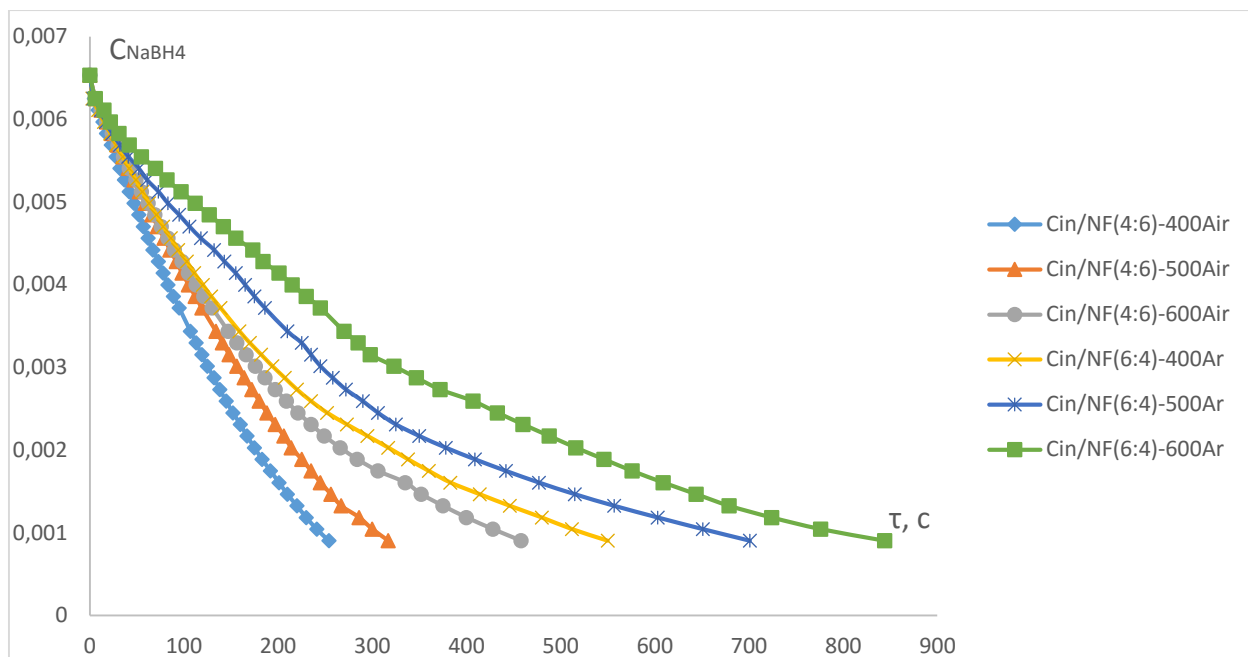


Рисунок 3.22 – Залежність концентрації $NaBH_4$ від часу реакції з композитами $NiFe_2O_4/AB_B$ за температури 80 °C

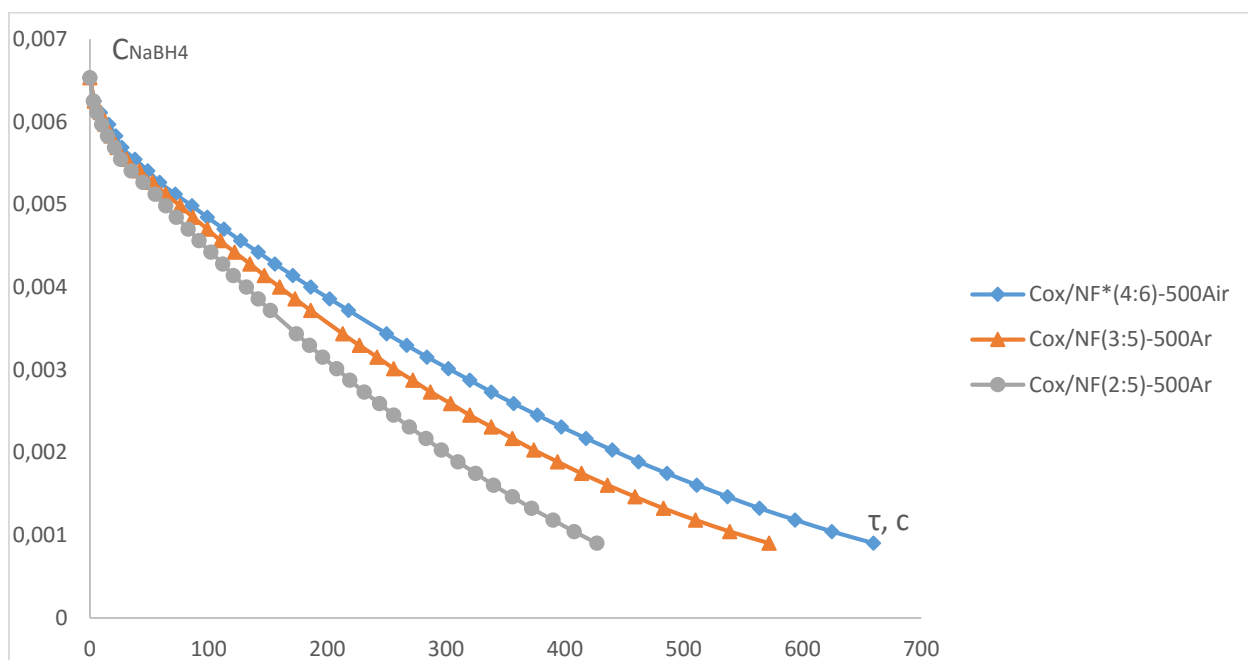


Рисунок 3.23 – Залежність концентрації $NaBH_4$ від часу реакції з композитами $NiFe_2O_4/AB_O$ за температури 80 °C

3.5.2 Графічне визначення порядку реакції

Для графічного визначення порядку реакції слід побудувати графічні залежності концентрації NaBH_4 або її похідні функції концентрації від часу реакції. Порядок реакції підтверджується прямолінійною залежністю.

Графічні залежності концентрації борогідриду натрію від часу реакції (рисунки 3.24-3.32) не прямолінійні, тому це не нульовий порядок реакції.

Для перевірки першого порядку реакції, слід побудувати графічну залежність натурального логарифму концентрації борогідриду натрію від часу реакції (рисунки 3.20-28).

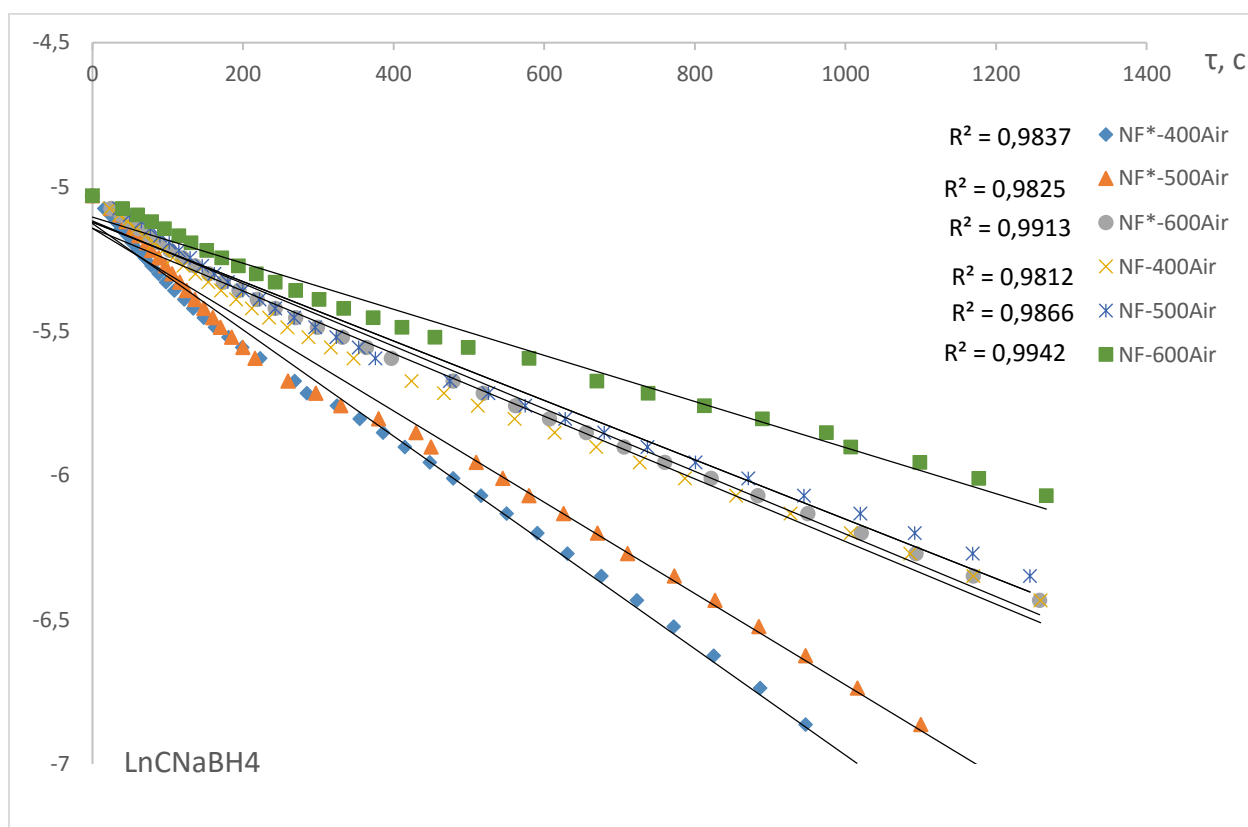


Рисунок 3.24 – Залежність натурального логарифму концентрації NaBH_4 від часу реакції для NiFe_2O_4 за температури 60 °C

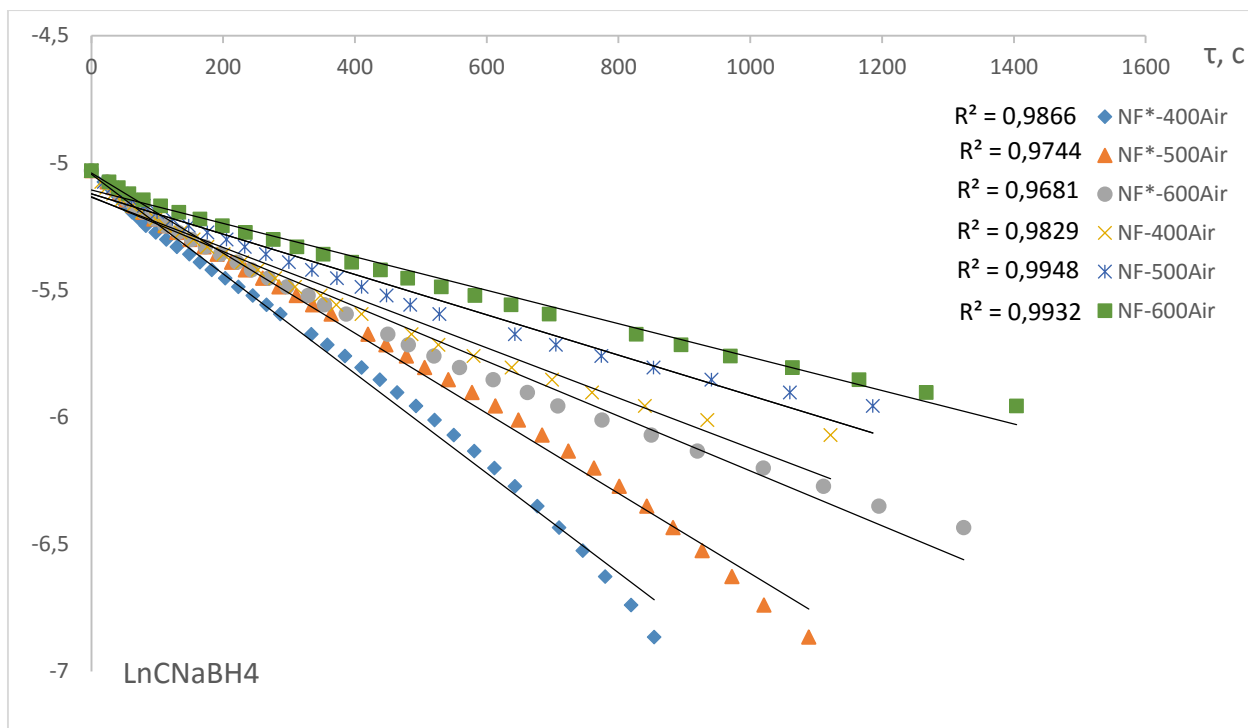


Рисунок 3.25 – Залежність натурального логарифму концентрації NaBH₄ від часу реакції для композитів NiFe₂O₄/AB_V за температури 60 °C

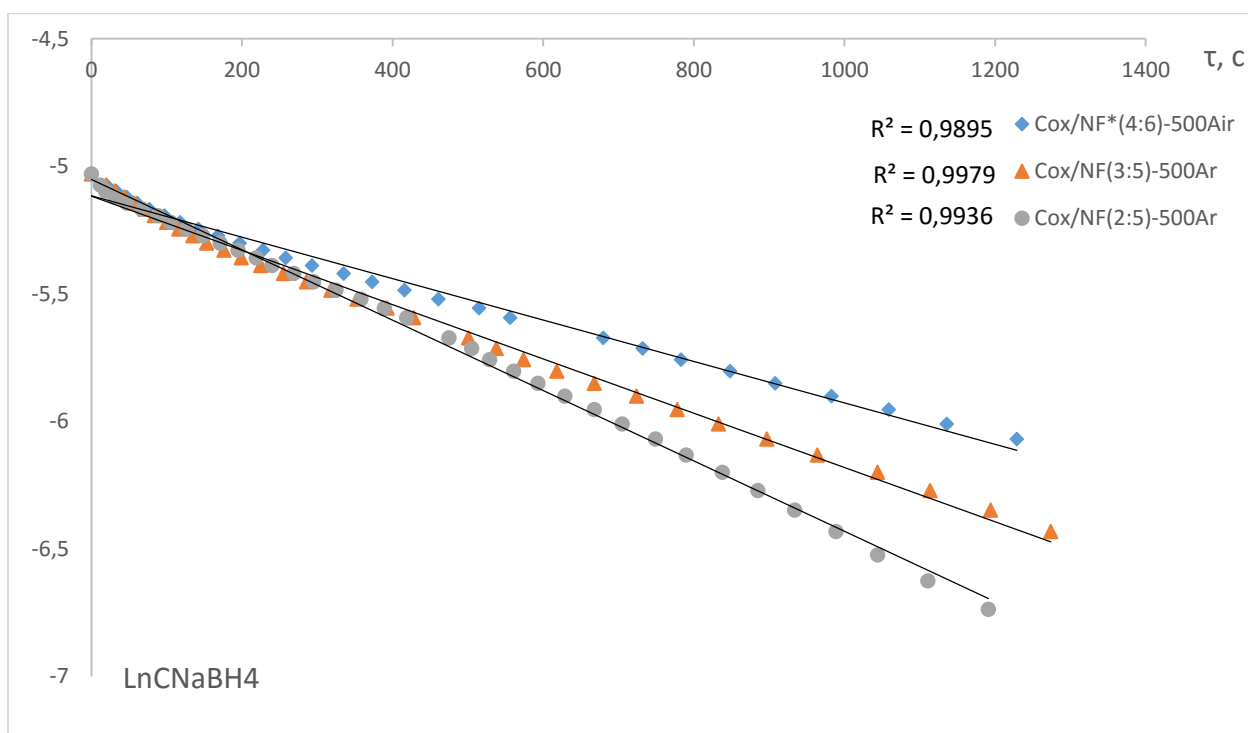


Рисунок 3.26 – Залежність натурального логарифму концентрації NaBH₄ від часу реакції для композитів NiFe₂O₄/AB_V за температури 60 °C

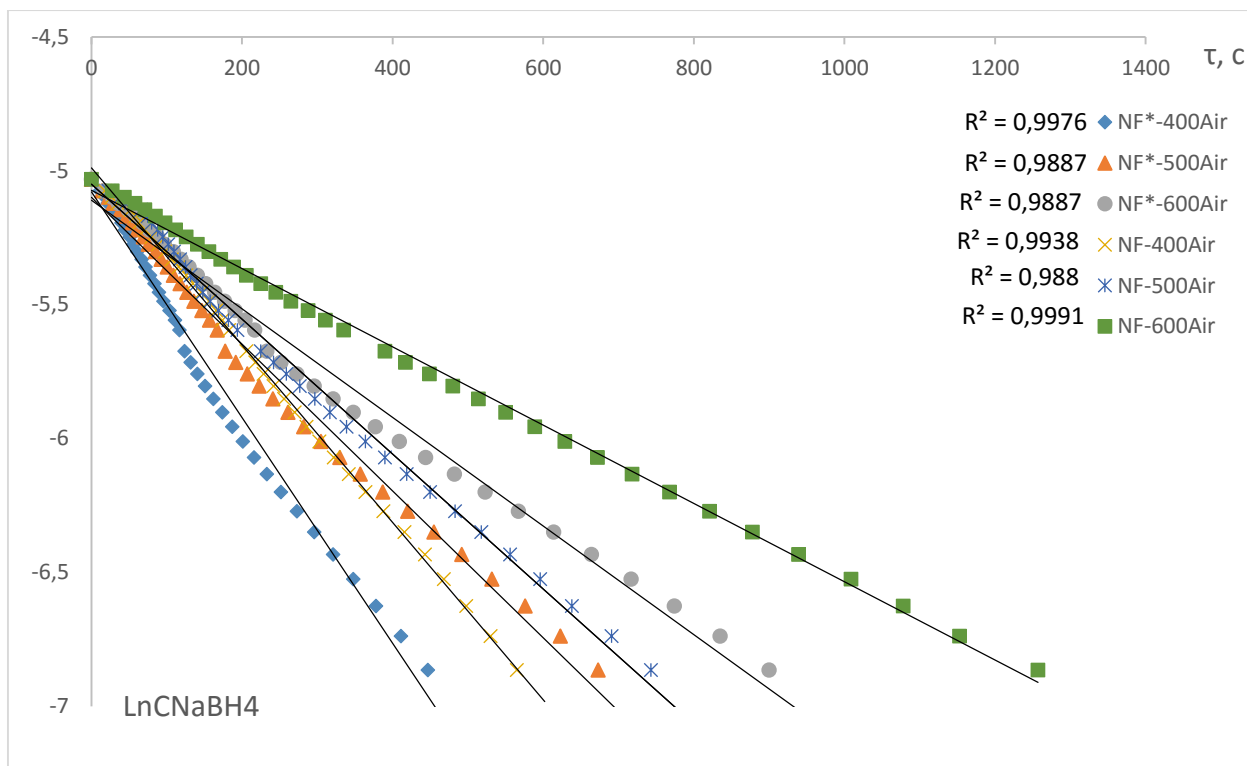


Рисунок 3.27 – Залежність натурального логарифму концентрації борогідриду натрію від часу реакції для NiFe_2O_4 за температури $70\text{ }^\circ\text{C}$

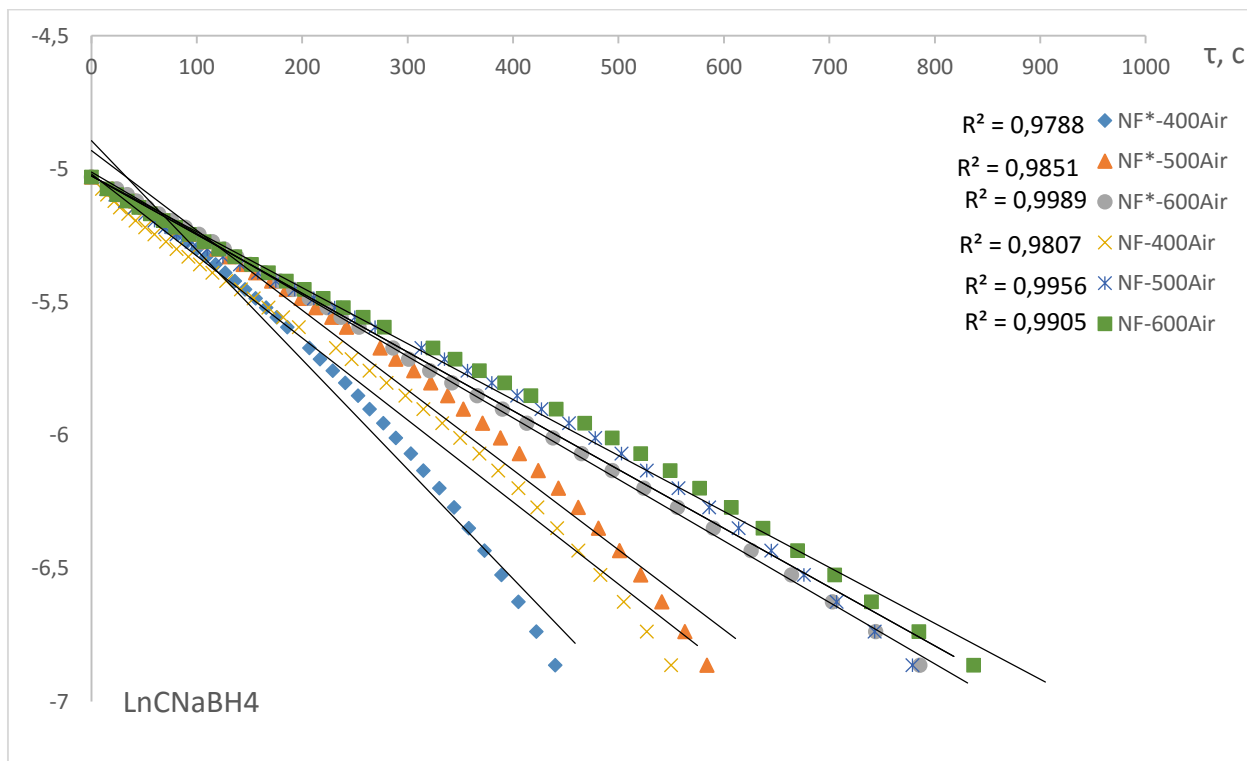


Рисунок 3.28 – Залежність натурального логарифму концентрації NaBH_4 від часу реакції для композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AB}_\text{V}$ за температури $70\text{ }^\circ\text{C}$

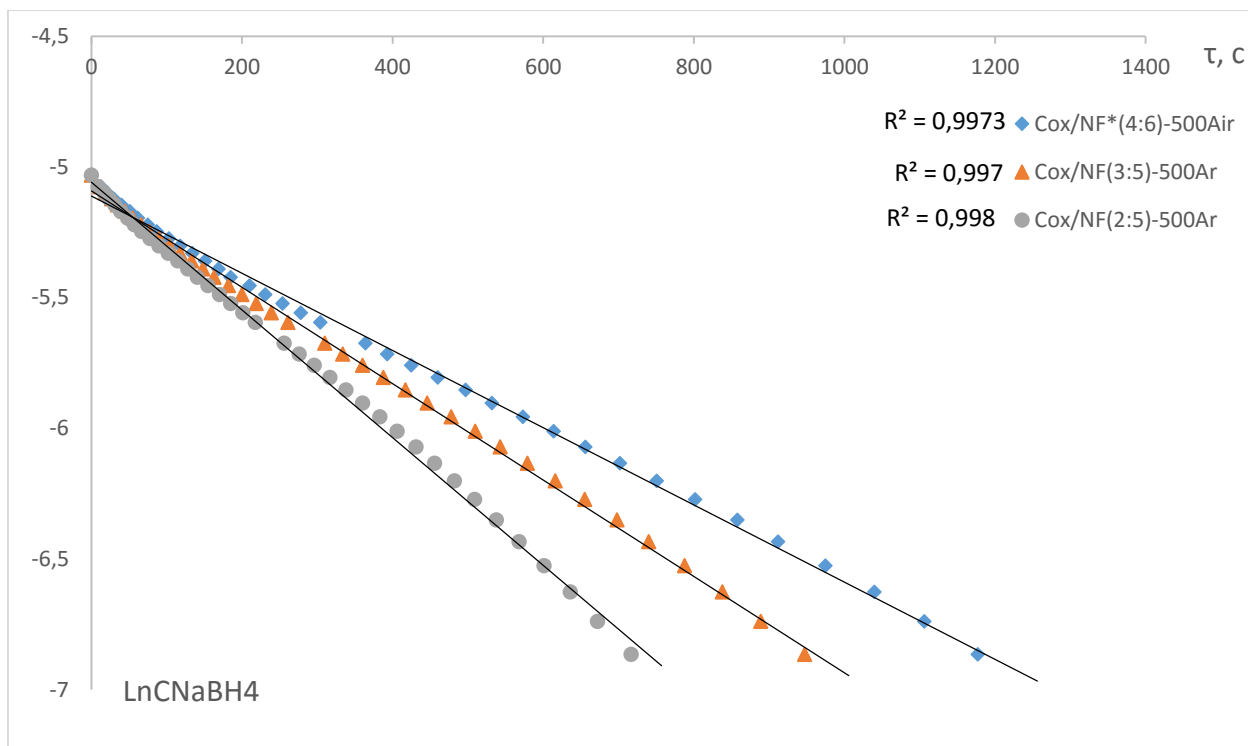


Рисунок 3.29 – Залежність натурального логарифму концентрації NaBH_4 від часу реакції для композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AB}_V$ за температури 70°C

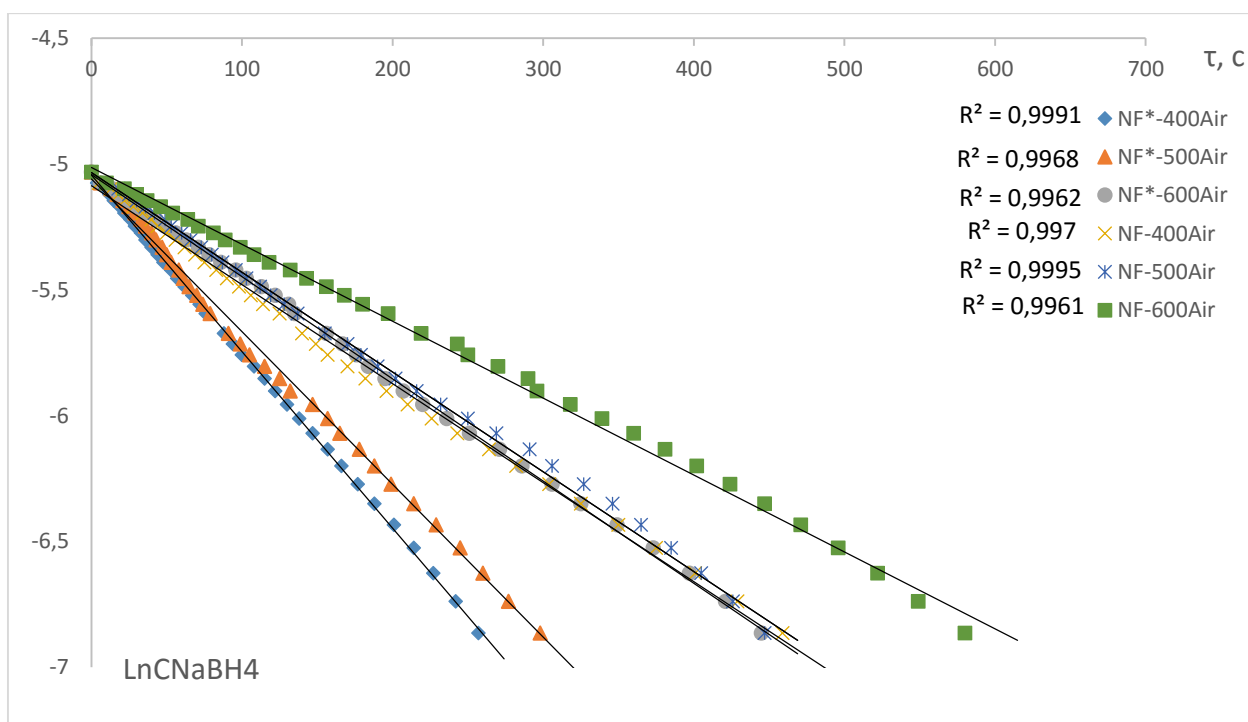


Рисунок 3.30 – Залежність натурального логарифму концентрації NaBH_4 від часу реакції для NiFe_2O_4 за температури 80°C

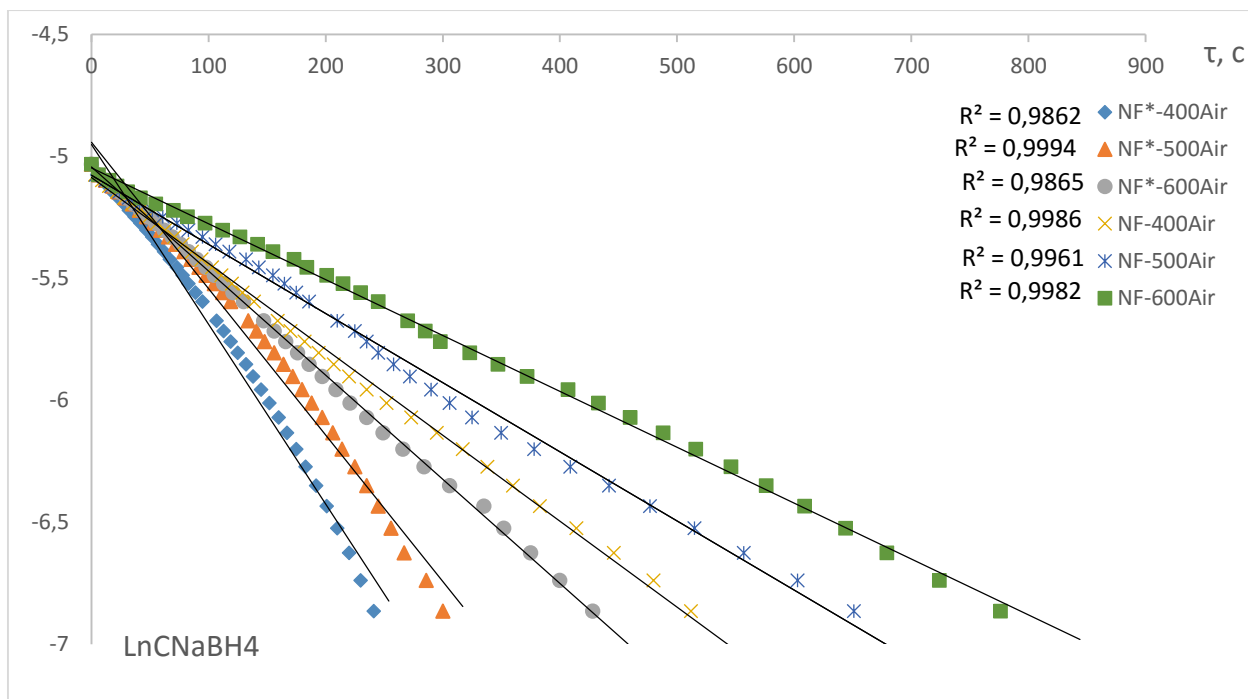


Рисунок 3.31 – Залежність натурального логарифму концентрації NaBH_4 від часу реакції для композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AB}_\text{B}$ за температури 80°C

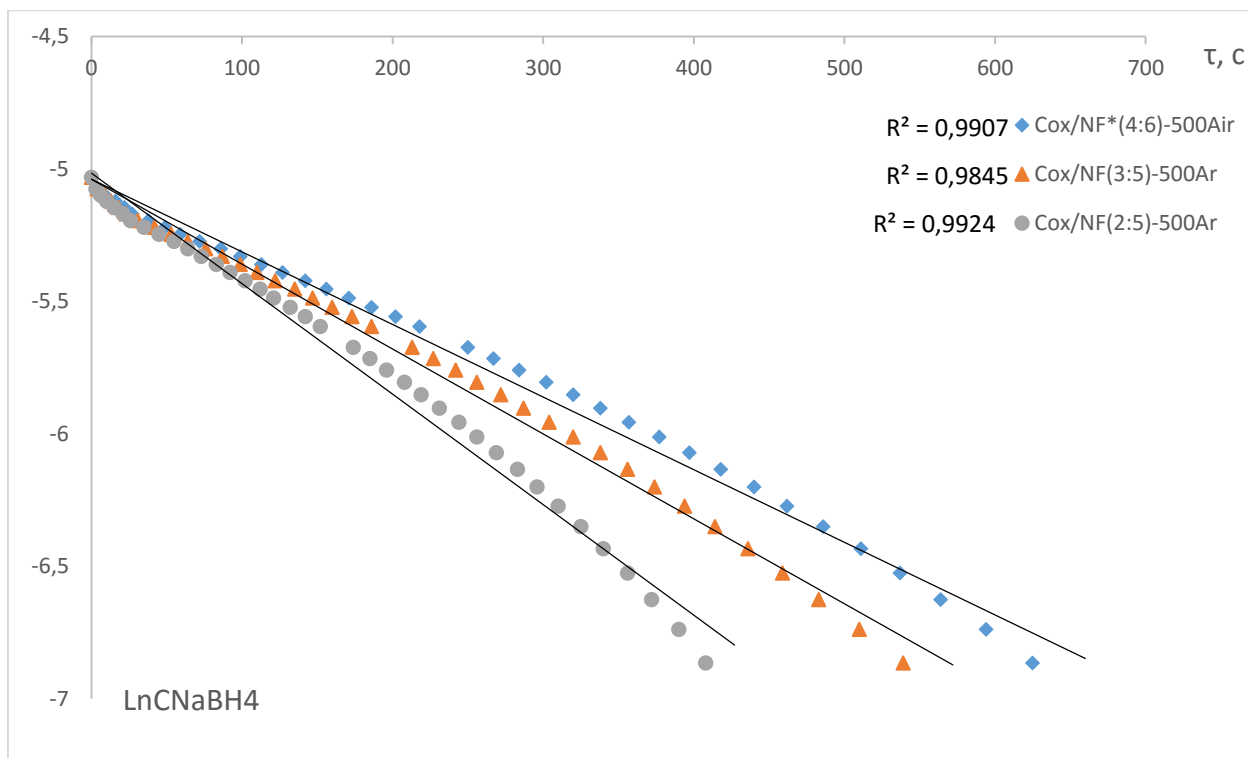


Рисунок 3.32 – Залежність натурального логарифму концентрації NaBH_4 від часу реакції для композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AB}_\text{B}$ за температури 80°C

Отримані залежності – прямолінійні. Максимальне квадратичне відхилення від прямолінійного складає 3,19 % (за 60 °C), 3 % (за 70 °C) і 1,55 % (за 80 °C), а середнє квадратичне відхилення для всіх зразків становить 0,89 %. Отже, порядок реакції – перший (з точністю 99,11 %).

3.5.3 Розрахунок константи швидкості реакції за часом напівперетворення

Час напівперетворення – це час, за який концентрація вихідної речовини зменшується вдвічі. Якщо $\tau = \tau_{1/2}$, то $C_{1/2} = 0,5 C_0$. Початкова концентрація борогідриду натрію складає 0,006533 г/см³. Отже $C_{1/2} = 0,0032665$ г/см³. Час напівперетворення для реакції з кожним зразком наведено в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Час напівперетворення для каталітичних реакцій розкладання NaBH_4 з NiFe_2O_4 , $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AB}_\text{B}$ та $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AB}_\text{O}$

Зразок	$\tau_{1/2}$, с		
	60 °C	70 °C	80 °C
NF-400Air	467	218	149
NF-500Air	526	242	170
NF-600Air	738	417	243
NF*-400Air	285	132	94
NF*-500Air	297	192	99
NF*-600Air	519	252	167
Cin/NF(4:6)-400Air	358	217	113
Cin/NF (4:6)-500Air	457	289	141
Cin/NF (4:6)-600Air	481	301	156
Cin/NF(6:4)-400Ar	527	247	170
Cin/NF(6:4)-500Ar	705	335	225
Cin/NF(6:4)-600Ar	895	345	285
Cox/NF(4:6)*-500Air	538	393	267
Cox/NF(3:5)-500Ar	732	334	227
Cox/NF(2:5)-500Ar	505	276	185

Порівняльні гістограми часу напівперетворення борогідриду натрію для різних каталітичних зразків за температури 60 °C наведені на рисунках 3.32-3.34. Аналогічна залежність спостерігається для реакцій за температури 70 та 80 °C.

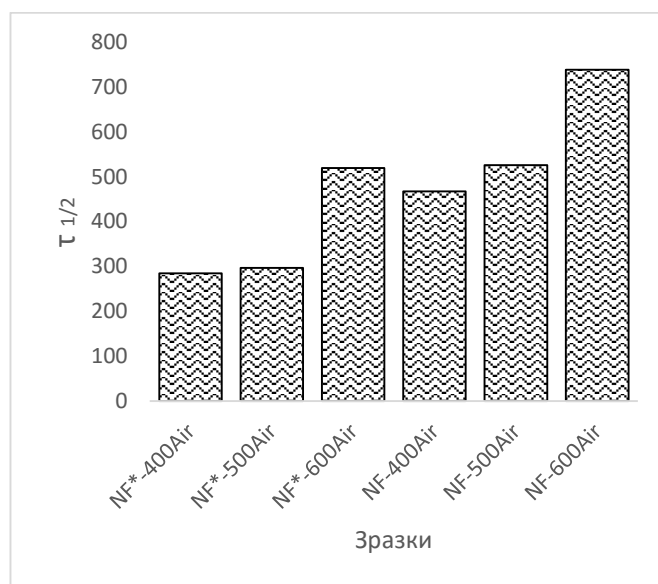


Рисунок 3.32 – Час напівперетворення каталітичного гідролізу NaBH_4 для NiFe_2O_4

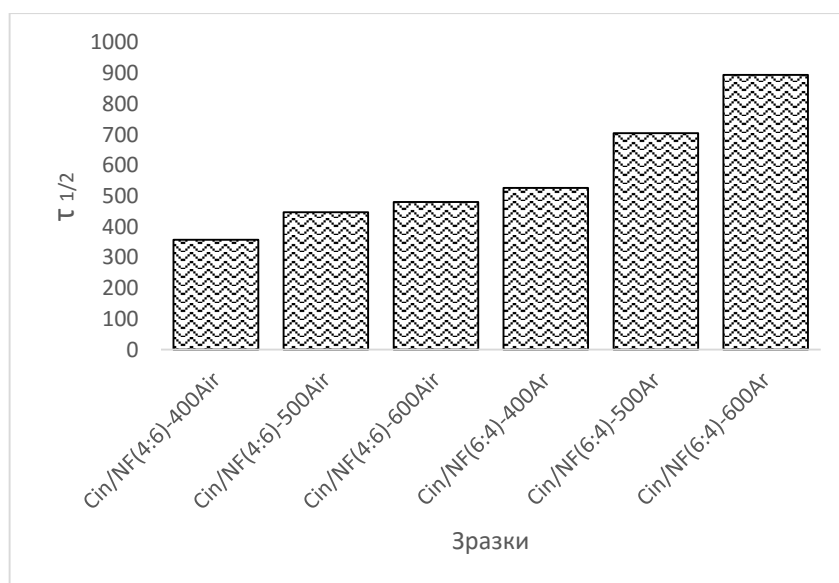


Рисунок 3.33 – Час напівперетворення каталітичного гідролізу NaBH_4 для композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AB}_\text{V}$

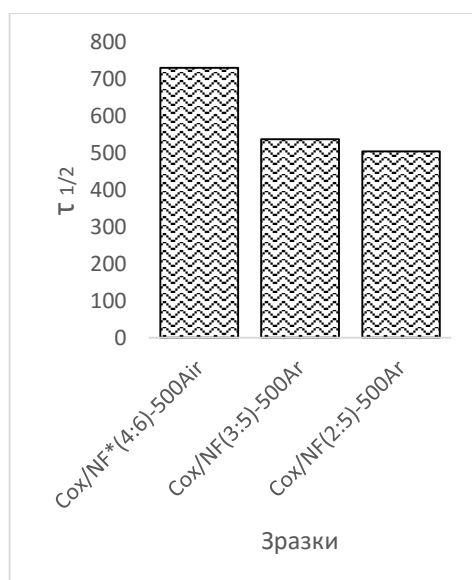


Рисунок 3.34 – Час напівперетворення каталітичного гідролізу NaBH_4 для композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ABO}$

Для розрахунку константи швидкості (k , с^{-1}) каталітичної реакції гідролізу борогідриду натрію скористаємося формулою (3.5) виведеною з формули (3.4) (для реакції першого порядку):

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{0,5C_0} = \frac{\ln 2}{k}; \quad (3.4)$$

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}. \quad (3.5)$$

Отримані результати зведено до таблиці 3.4 та рисунків 3.35-3.37.

Таблиця 3.4 – Константи швидкості реакції розраховані за часом напівперетворення

Зразок	$k, \text{с}^{-1}$		
	60 °C	70 °C	80 °C
NF-400Air	0,001484	0,00318	0,004652
NF-500Air	0,001318	0,002864	0,004077
NF-600Air	0,000939	0,001662	0,002852
NF*-400Air	0,002432	0,005251	0,007374
NF*-500Air	0,002334	0,003610	0,007001
NF*-600Air	0,001336	0,002751	0,004151
Cin/NF(4:6)-400Air	0,001936	0,003194	0,006134
Cin/NF (4:6)-500Air	0,001551	0,002398	0,004916
Cin/NF (4:6)-600Air	0,001441	0,002303	0,004443
Cin/NF(6:4)-400Ar	0,001315	0,002806	0,004077
Cin/NF(6:4)-500Ar	0,000983	0,002069	0,003081
Cin/NF(6:4)-600Ar	0,000774	0,002009	0,002432
Cox/NF(4:6)*-500Air	0,001288	0,001764	0,002596
Cox/NF(3:5)-500Ar	0,000947	0,002075	0,003054
Cox/NF(2:5)-500Ar	0,001373	0,002511	0,003747

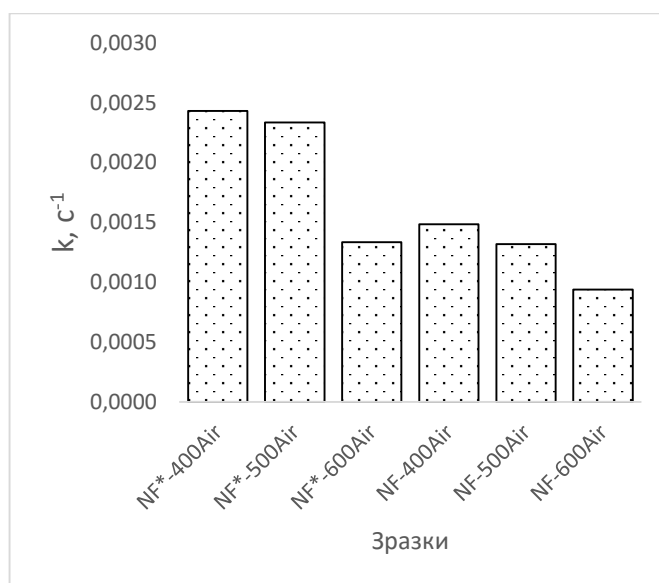


Рисунок 3.35 – Константа швидкості розрахована за часом напівперетворення для NiFe_2O_4 за температури 60 °C

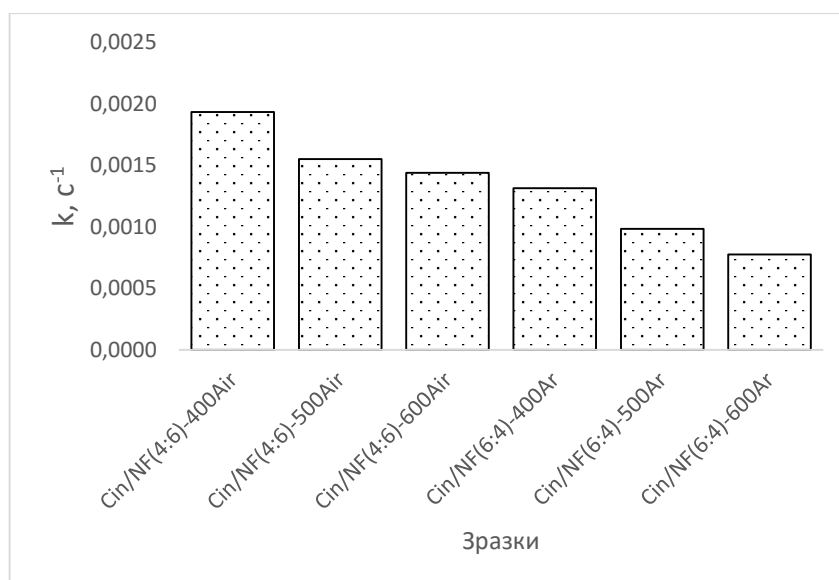


Рисунок 3.36 – Константа швидкості розрахована за часом напівперетворення для композитів $NiFe_2O_4/AB_B$ за температури 60 °C

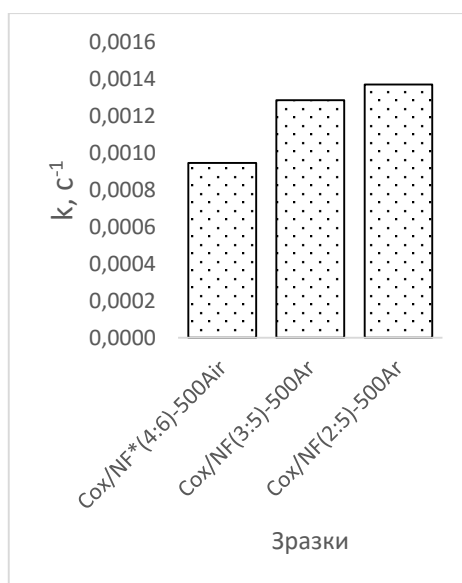


Рисунок 3.37 – Константа швидкості розрахована за часом напівперетворення для композитів $NiFe_2O_4/AB_O$ за температури 60 °C

3.5.4 Розрахунок константи швидкості реакції аналітичним методом

Для розрахунку константи швидкості реакції каталітичного гідролізу боро-гідриду натрію використовували формулу 3.7 (для реакції першого порядку):

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_\tau}. \quad (3.7)$$

Розраховані константи зведемо до таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – Константи швидкості реакції розраховані аналітичним методом

Зразок	$k, \text{с}^{-1}$		
	60 °C	70 °C	80 °C
NF-400Air	0,00163	0,00292	0,00473
NF-500Air	0,00144	0,00252	0,00403
NF-600Air	0,00107	0,00161	0,00301
NF*-400Air	0,00248	0,00452	0,00735
NF*-500Air	0,00220	0,00321	0,00638
NF*-600Air	0,00151	0,00249	0,00435
Cin/NF(4:6)-400Air	0,00213	0,00310	0,00638
Cin/NF (4:6)-500Air	0,00170	0,00238	0,00500
Cin/NF (4:6)-600Air	0,00164	0,00217	0,00458
Cin/NF(6:4)-400Ar	0,00173	0,00329	0,00483
Cin/NF(6:4)-500Ar	0,00131	0,00237	0,00376
Cin/NF(6:4)-600Ar	0,00100	0,00218	0,00270
Cox/NF(4:6)*-500Air	0,00128	0,00217	0,00359
Cox/NF(3:5)-500Ar	0,00150	0,00237	0,00390
Cox/NF(2:5)-500Ar	0,00166	0,00284	0,00487

Побудуємо гістограми констант швидкості реакції за температури 60 °C (рисунки 3.38-3.40) та порівняємо їх з константами швидкості, отриманих за часом напівперетворення (рисунки 3.41-3.43).

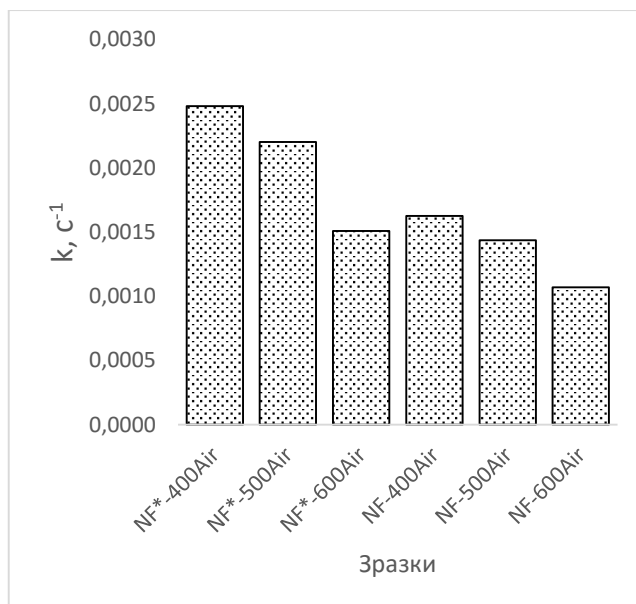


Рисунок 3.38 – Константа швидкості реакції розрахована аналітичним методом для $NiFe_2O_4$ за температури 60 °C

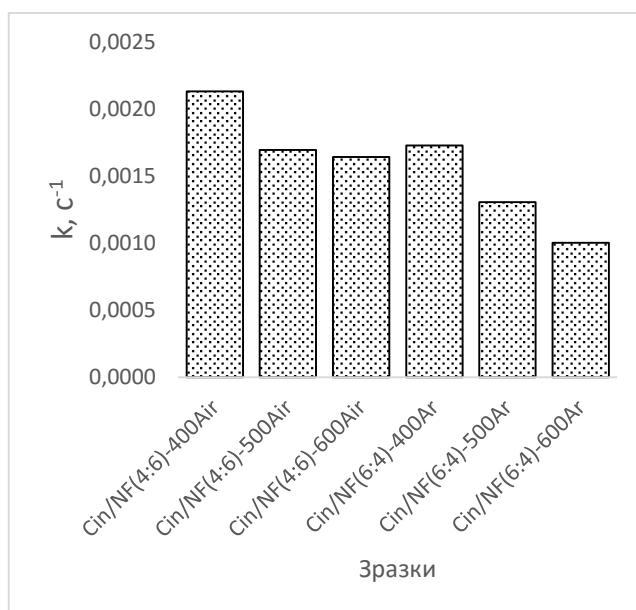


Рисунок 3.39 – Константа швидкості реакції розрахована аналітичним методом для композитів $NiFe_2O_4/AB_v$ за температури 60 °C

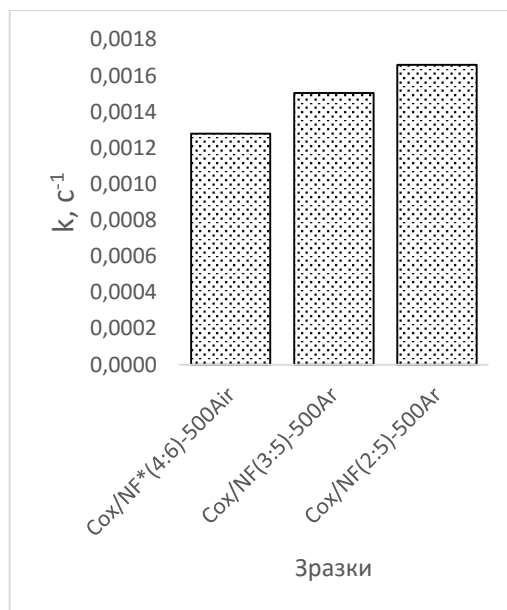


Рисунок 3.40 – Константа швидкості реакції розрахована аналітичним методом для композитів $NiFe_2O_4/AB_O$ за температури $60\text{ }^{\circ}C$

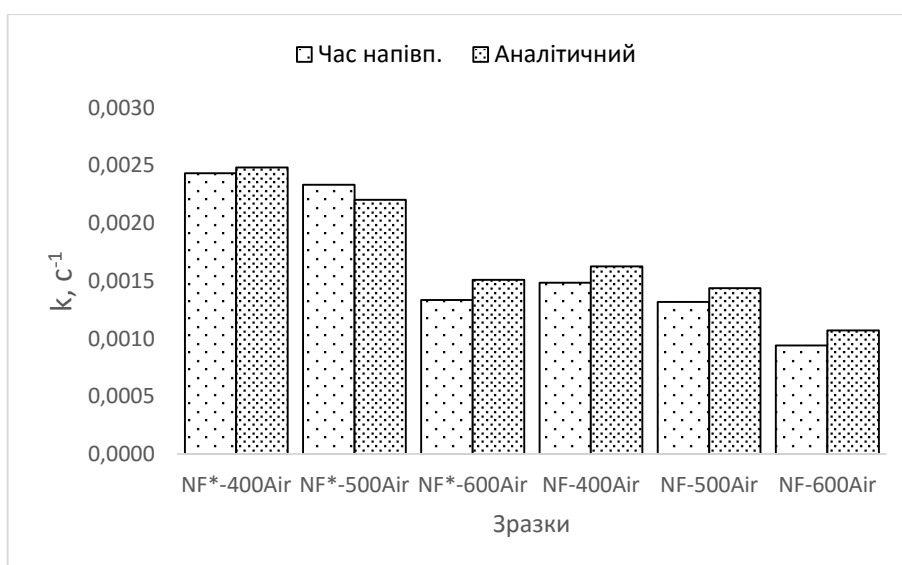


Рисунок 3.41 – Порівняння констант швидкості реакції, розрахованих за часом напівперетворення і аналітичним методом, для $NiFe_2O_4$ за температури $60\text{ }^{\circ}C$

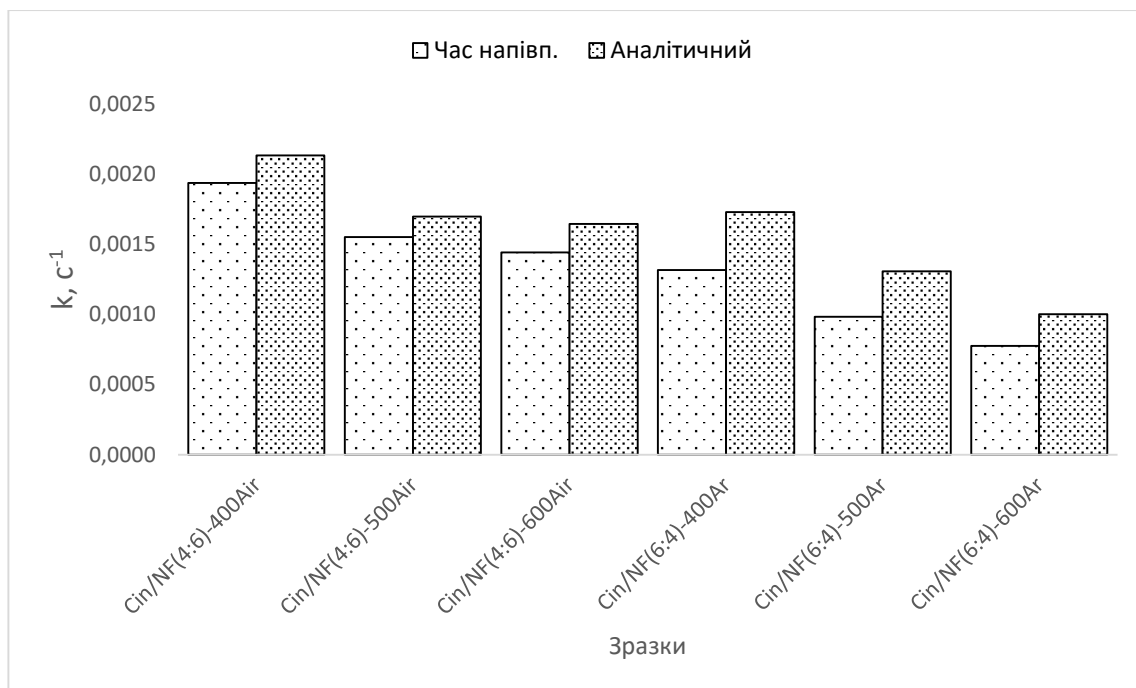


Рисунок 3.42 – Порівняння констант швидкості реакції, розрахованих за часом напівперетворення і аналітичним методом, для композитів $NiFe_2O_4/AB_B$ за температури 60 °C

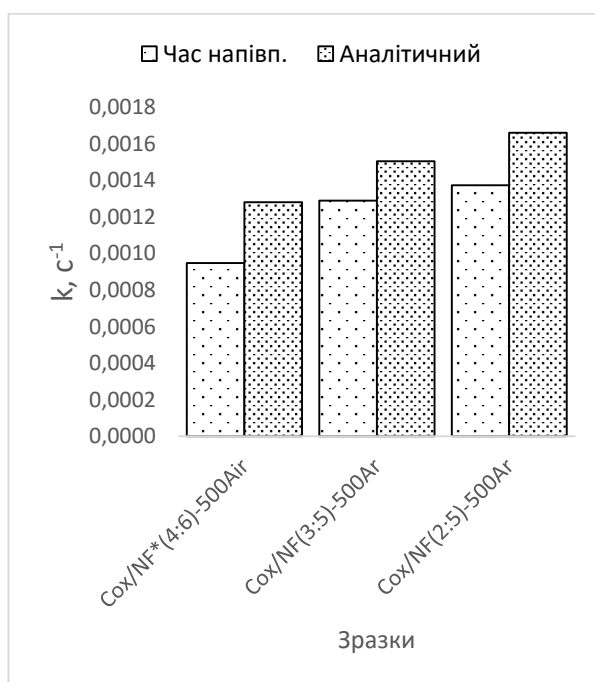


Рисунок 3.43 – Порівняння констант швидкості реакції, розрахованих за часом напівперетворення і аналітичним методом, для композитів $NiFe_2O_4/AB_O$ за температури 60 °C

Не дивлячись на те, що метод розрахунку константи швидкості реакції за часом напівперетворення є менш точним, ніж розрахунок аналітичним методом, збіжність результатів висока (рисунки 3.36-3.38).

3.5.5 Розрахунок енергії активації та константи Арреніуса

Для аналітичного знаходження енергії активації реакції (E_A , кДж/моль) скористаємося формулою 3.8:

$$E_A = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1}, \quad (3.8)$$

де R – універсальна газова стала, $8,31 \cdot 10^{-3}$ кДж/(моль·К);

T_1, T_2 – температури реакцій, К;

k_1, k_2 – константи швидкості реакцій за відповідних температур, s^{-1} .

Константу Арреніуса (k_0, s^{-1}) знайдено з графічної залежності $\ln k = f(1/T)$. З цієї ж залежності, графічно визначено енергію активації реакції.

Отримані результати зведено до таблиці 3.6.

Таблиця 3.6 – Енергія активації і константа Арреніуса для реакції каталітичного розкладання борогідриду натрію

Зразок	Е _А , кДж/моль		k ₀ , с ⁻¹
	Анал.	Граф.	
NF-400Air	52,98	53,09	12,46
NF-500Air	52,29	51,80	11,67
NF-600Air	51,78	51,66	11,29
NF*-400Air	52,12	52,22	13,20
NF*-500Air	50,30	50,39	12,55
NF*-600Air	50,63	50,28	12,16
Cin/NF(4:6)-400Air	53,90	53,36	13,07
Cin/NF (4:6)-500Air	53,24	52,61	12,56
Cin/NF (4:6)-600Air	50,49	49,78	11,50
Cin/NF(6:4)-400Ar	49,95	50,28	11,85
Cin/NF(6:4)-500Ar	51,55	51,70	12,06
Cin/NF(6:4)-600Ar	47,99	48,75	10,80
Cox/NF(4:6)*-500Air	50,44	50,43	11,56
Cox/NF(3:5)-500Ar	46,61	46,50	10,29
Cox/NF(2:5)-500Ar	52,58	52,53	12,58

Енергія активації усіх реакції (за таблицею 3.6) близька до значення 51 кДж/моль. Вона свідчить про те, що для каталітичного розкладу борогідриду натрію, системі слід надати невелику кількість енергії. Теоретично, борогідрид натрію у водному розчині самочинно розкладається за температур 50 °С і вище.

Зразкам, отриманим методом співосадження з горінням, притаманна вища каталітична активність ніж зразкам, отриманим методом співосадження. Нижча температура прожарювання (400 °С) сприяє отриманню зразків з вищою каталітичною активністю. Для композитів NiFe₂O₄, зразки з меншим вмістом АВ проявляють вищу каталітичну активність, ніж зразки з більшим вмістом АВ.

Отримані константи Арреніуса (з таблиці 3.4) демонструють, що найактивнішим є каталізатор NF*-400Air – чистий NiFe₂O₄, отриманий методом співосадження з горінням за температури прожарювання 400 °С у повітряному середовищі. Найближчим за каталітичною активністю до останнього є зразок Cin/NF(4:6)-400Air – композитний НФ на АВ_в, отриманий методом співосадження з горінням за температури прожарювання 400 °С у повітряному середовищі.

Враховуючи те, що композити $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ABO}$ отримані лише за температури прожарювання 500°C , для повноцінної оцінки каталітичної активності усіх зразків, слід провести порівняльну характеристику константи Арреніуса для усіх зразків отриманих за такої температури прожарювання. Каталітична активність спадає у ряду: $\text{Cox/NF}(2:5)\text{-}500\text{Ar} \geq \text{Cin/NF}(4:6)\text{-}500\text{Air} \geq \text{NF}^*\text{-}500\text{Air}$

Отже, зразок з найвищою каталітичною активністю - $\text{Cox/NF}(2:5)\text{-}500\text{Ar}$.

3.6 Магнітні дослідження

Результати магнітних досліджень наведено в таблиці 3.7 та на рисунках 3.44-3.47.

Таблиця 3.7 – Магнітні властивості чистих і композитних NiFe_2O_4

Зразок	Питома намагніченість насичення	Коерцитивна сила		Залишкова магнітна індукція	
	$G_s, \text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$	H_c, E	$H_c\cdot 10^{-4}, \text{A/m}$	$B_r, \text{Гс}$	$B_r\cdot 10^{-6}, \text{Тл}$
NF-400Air	38,5	188	1,504	94	0,94
NF-500Air	12,6	250	2,0	45	0,45
NF-600Air	14,2	250	2,0	30	0,30
NF*-400Air	45	312	2,496	119	1,19
NF*-500Air	17	437	3,496	88	0,88
NF*-600Air	20,2	300	2,4	68	0,68
Cox/NF(4:6)*-500Air	21,3	325	2,6	50	0,5
Cox/NF(3:5)-500Ar	39	250	2,0	137	1,37
Cox/NF(2:5)-500Ar	44	250	2,0	177	1,77

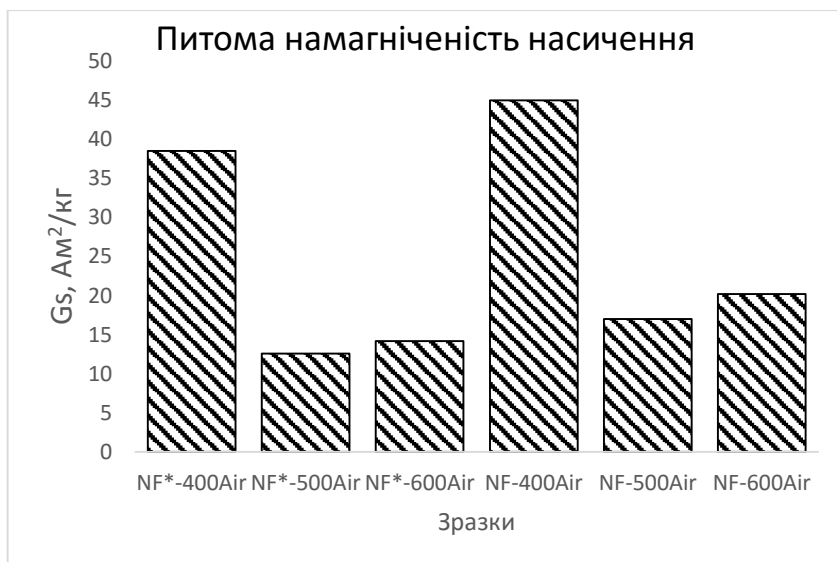


Рисунок 3.44 – Питома намагніченість насичення NiFe_2O_4

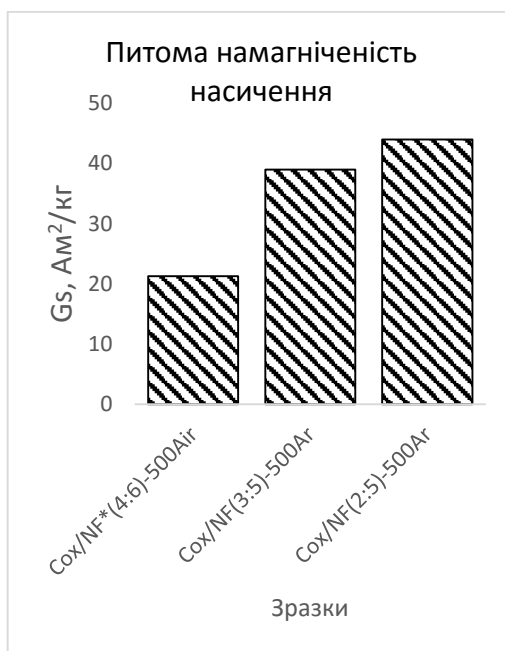


Рисунок 3.45 – Питома намагніченість насичення композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ABO}$

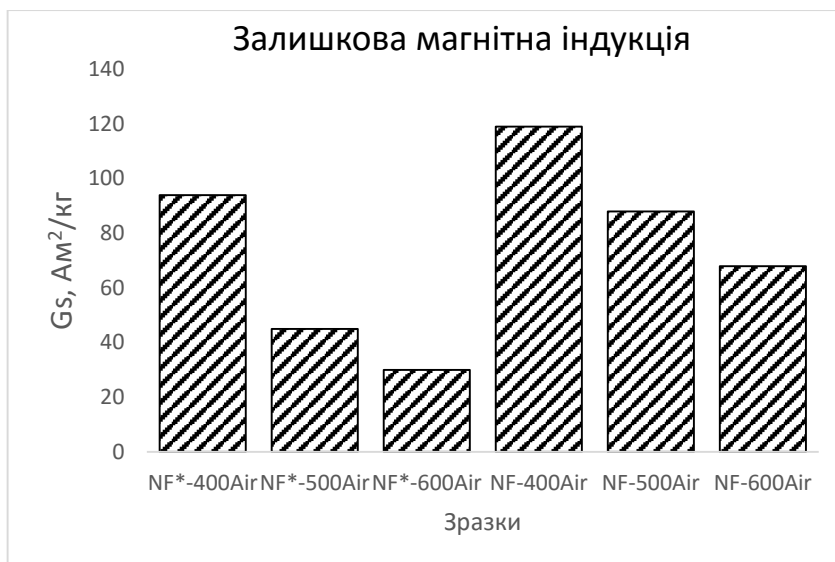


Рисунок 3.46 – Залишкова магнітна індукція NiFe_2O_4

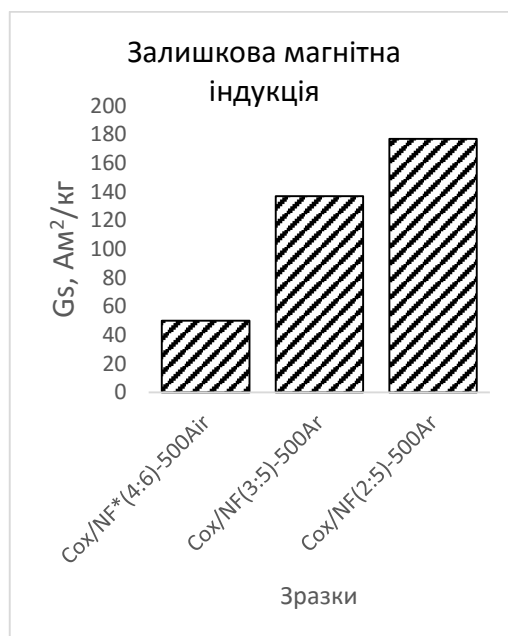


Рисунок 3.47 – Залишкова магнітна індукція композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ABO}$

З огляду на магнітні дослідження чистих і композитів NiFe_2O_4 видно, що зразки, отримані методом співосадження з горінням, проявляють вищу питому намагніченість насичення та залишкову магнітну індукцію, ніж зразки отримані методом співосадження. Зразки, отримані за низької температури прожарювання (400 °C), проявляють вищу питому намагніченість насичення ніж зразки отримані при вищих температурах прожарювання. Менший вміст АВ у композитних НФ сприяє отриманню зразків з вищими магнітними властивостями.

ВИСНОВКИ

В магістерській дисертації представлено літературний огляд сучасного стану досліджень нікелевих феритів та композитів на їх основі. Розглянуто перспективні напрямки досліджень. Охарактеризовано природу феритів та структурні особливості, з яких виникають аномально високі магнітні властивості.

Обрано основний метод синтезу – співосадження нітратів відповідних металів. В ході роботи метод синтезу вдосконалено, створено новий перспективний напрямок – співосадження з горінням. На основі новітнього методу отримано декілька серій зразків чистих і композитних нікелевих феритів на основі активного вугілля. Складено програмний пакет для розрахунку необхідних мас вихідних компонентів для отримання точної кількості нікелевих феритів.

ІЧ-спектри демонструють дві смуги поглинання – в діапазонах $400\text{--}450\text{ см}^{-1}$ та $500\text{--}630\text{ см}^{-1}$, що свідчить про наявність октаедричної та тетраедричної підструктури кристалу, які характерні для шпінельних структур. Висока розгалуженість і неоднорідність смуг поглинання свідчить про інверсивність отриманих шпінелей.

РФА-спектри показують наявність кристалічної фази NiFe_2O_4 у досліджуваних зразках. Наявність домішок на спектрах (NiO , Fe_2O_3 та FeO) пояснюється структурою нікелевого фериту. Широкі лінії спектрів свідчать про нанодисперсний розмір кристалітів досліджуваних зразків, в діапазоні $15,7\text{--}44,3\text{ нм}$.

В результаті магнітних досліджень виявлено, що висока питома намагніченість насичення ($38,5\text{--}45\text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$) характерна для зразків, що синтезовані за нижчої температури прожарювання ($400\text{ }^\circ\text{C}$).

На основі каталітичних досліджень на модельній рідиннофазній окисно-відновній гетерогенній каталітичній реакції розкладання борогідриду натрію проаналізовано кінетику цього процесу у присутності синтезованих феритів, для яких характерна низька енергія активації реакції ($\sim 51,5\text{ кДж/моль}$). Найвищу активність проявляють зразки, що синтезовані за нижчої температури прожарювання ($400\text{ }^\circ\text{C}$) та з меншим вмістом активного вугілля ($4/6$ та $2/5$ для вихідного і окисненого відповідно), а константа Арреніуса для таких зразків складає $13,2\text{--}12,58\text{ с}^{-1}$.

Отже, розроблений метод співосадження з горінням дозволяє отримувати зразки з вищими каталітичними і магнітними властивостями, у порівнянні із традиційним методом співосадження. Оптимальні умови такого синтезу для чистих феритів: температура упарювання 80 °С, сушіння 230 °С, прожарювання 400 °С. Оптимальні умови синтезу композитних нікелевих феритів з активним вугіллям: температура упарювання 80 °С, сушіння 230 °С, прожарювання 400 °С, співвідношення активного вугілля до нікелевого фериту 4/6 та 2/5 для вихідного і окисненого активного вугілля відповідно. Попереднє ультразвукове перемішування не мало суттєвого впливу на досліджувані властивості синтезованих зразків

Отримані результати демонструють конкурентну спроможність отриманих феритів у порівнянні з зарубіжними аналогами – чистими нікелевими феритами. Композитним нікелевим феритам на основі активного вугілля також характерна висока каталітична активність, що дозволяє застосовувати їх як каталізатори у паливних комірках сучасної «зеленої енергетики».

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Pileni M.P. Magnetic fluids: Fabrication, magnetic properties, and organization of nanocrystals / M.P. Pileni // *Adv. Funct. Mater.* – 2001. – №11. – p. 323-336.
2. Sugimoto M. The past, present, and future of ferrites / M. Sugimoto // *J. Am. Cer. Soc.* – 1999. – №82(2). – p. 269-280.
3. Song Q. Shape control and associated magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals / Q. Song, Z. J. Zhang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – №126(19). – p. 6164-6168. – DOI 10.1021/ja049931r.
4. Ceylan A. Investigation of nickel ferrite formation in a binary Fe(III)–Ni(II) hydroxide precipitate containing H₂O with or without Li₂O doping / A. Ceylan, S. Ozcan, C. Ni, S. S. Ismat // *J. All. Comp.* – 2009. – №486(1–2). – p. 824-829.
5. Doh S. G. Characteristics and synthesis of Cu–Ni ferrite nanopowders by coprecipitation method with ultrasound irradiation / S. G. Doh, E. B. Kim, B. H. Lee, J. H. Oh // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2004. – №272. – p. 2238-2240. – DOI 10.1016/j.jmmm.2003.12.926.
6. Chen D. H. Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method / D. H. Chen, X. R. He // *Materials Research Bulletin.* – 2001. – №36(7). – p. 1369-1377. – ISSN 1369-5408.
7. Chatterjee A. Synthesis of nanocrystalline nickel–zinc ferrite by the sol-gel method / A. Chatterjee, D. Das, S. K. Pradhan, D. Chakravorty // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1993. – №127(1-2). – p. 214-218. – DOI 10.1016/0304-8853(93)90217-P.
8. George M. Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol-gel synthesized NiFe₂O₄ powders / M. George, J. A. Mary, S. S. Nair, P. A. Joy, M. R. Anantharaman // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2006. – №302(1). – p. 190-195. – ISSN 0304-8853.
9. Huo J. Z. Characterization and magnetic properties of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by hydrothermal method / J. Z. Huo, M. Z. Wei // *Mater. Lett.* – 2009. – №63(13). – p. 1183-1184.

10. Zhou J. Low temperature synthesis of NiFe_2O_4 by a hydrothermal method / J. Zhou, J. F. Ma, C. Sun, L. J. Xie, Z. Q. Zhao, H. Tian, Y. G. Wang, J. T. Tao, X. Y. Zhu // J. Am. Cer. Soc. – 2005. – №88(12). – p. 2135-2140.
11. Fand J. Ultrafine NiFe_2O_4 powder fabricated from reverse microemulsion process / J. Fand, N. Shama, L. D. Tung, E. Y. Shin, C. J. O’connor, K. L. Stokes // J. Appl. Phys. – 2003. – №93(10). – p. 7483-7485.
12. Misra R. D. K. Synthesis of nanocrystalline nickel and zinc ferrites by microemulsion technique / R. D. K. Misra, A. Kale, R. S. Srivastava, O. N. Senkov // Mater. Sci. Techn. – 2003. – №19(6). – p. 826–830.
13. Elmasry M. A. Preparation of nickel ferrite using the aerosolization technique: Part I: Aerosolization behaviour of individual raw material solutions / M. A. Elmasry, A. Gaber, E. M. H. Khater // Powd. Techn. – №90(2) . – 1997. – p. 161-164. – ISSN 0032-5910.
14. Venkatesh M. Microwave assisted combustion synthesis and characterization of nickel ferrite nanoplatelets / M. Venkatesh, G. Suresh Kumar, S. Viji, S. Karthi, E.K. Girija // Mod. Electr. Mater. – 2016. – №2(3). – p. 74-78. – ISSN 2452-1779.
15. Goldman A. Modern Ferrite Technology / Goldman A., Marcel D. – NewYork, 1993. – p. 438 – 2nd ed. – ISBN 978-0387281513.
16. Li D. Structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles synthesized via a template-assisted sol–gel method / D. Li, Y. Sun, P. Gao, X. Zhang, H. Ge // Ceram. Int. – №40(10B). – 2014. – p. 16529-16534. – ISSN 0272-8842.
17. Perron H. Structural investigation and electronic properties of the nickel ferrite NiFe_2O_4 : a periodic density functional theory approach / H. Perron, T. Mellier, C. Domain, J. Roques, E. Simoni, R. Drot and H. Catalette / J. Phy. Cond. Matt. – 2007. – №19.
18. Isabelle P. Dielectric and magnetic properties of NiFe_2O_4 at 2.45 GHz and heating capacity for potential uses under microwaves / P. Isabelle, B. Samuel, L. Benoit, E. Lionel, B. Nadi. – 2015. – №374. – p. 731-739.
19. Cullity B. D. Elements of X-ray Diffraction / Cullity B. D. – Addison-Wesly Publishing Co. Inc., 1976 – p. 531 – Chapter 14 – ISBN 978-0201610918.

20. Rahman I. Z. A study on Cu substituted chemically processed Ni–Zn–Cu ferrites / I.Z. Rahman, T.T. Ahmed // J. Magn. Magn. Mat. – №290–291(2) . – 2005. – p. 1576-1579. – ISSN 0304-8853.
21. Herzer G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnet / G. Herzer // IEEE T. Magn. – 26. – 1990. – p. 1397–1402.
22. Xia S. R. A. Facile hydrothermal synthesis of core/shell-like composite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles and their magnetic properties / S. R. A. Xia, C. Zuo, L. Zhang, M. Xie, Y. Deng, R. Wu, W. Xu, C. Jin, X. Liu // RSC. – №4. – 2014. – 18885–18888.
23. Dao T. T. N. Crystallization and magnetic behavior of nanosized nickel ferrite prepared by citrate precursor method / T. T. N. Dao, P. D. Nguyen, T. H. Le, D. H. Than, S. Takuya // J. All. Comp. – 2011. – №0925-8388.
24. Emdadul S. K. I. Synthesis and characterization of nickel ferrite: role of sintering temperature on structural parameters / S. K. I. Emdadul, S. Pankaj // J. Elect. Phy. – 2014. – p. 926-929.
25. Patil J. Y. Synthesis of glycine combusted NiFe_2O_4 spinel ferrite: a highly versatile gas sensor / J. Y. Patil, D. Y. Nadargi, J. L. Gurav, I. S. Mulla, S. S. Suryavanshi // Mater. Lett. – 2014. – №475(1-2). – p. 144-147. – ISSN 0167-577X.
26. Zhou T. Structure-driven efficient NiFe_2O_4 materials for ultra-fast response electronic sensing platform / T. Zhou, Z. Tong, Y. Zeng, R. Zhang, Z. Lou, D. Jianan , W. Lili // Sens. Actuat. B: Chem. – 2018. – №255(2). – p. 1436-1444. – ISSN 0925-4005.
27. Moghaddam F. M. A copper-free Sonogashira reaction using nickel ferrite as catalyst in water / F. M. Moghaddam, T. Ghazal, H. R. Rezvani // Catal. Commun. – 2015. – №60. – p. 82-87. – ISSN 1566-7367.
28. Yu L. K. Assessment of redox behavior of nickel ferrite as oxygen carriers for chemical looping process / K. L. Yu, W. M. Hsu, P. C. Chiu, Y. H. Tseng, K. Young // Ceram. Int. – 2013. – №39(5). – p. 5459-5465. – ISSN 0272-8842.
29. Huang Y.H. Catalysts prepared from copper–nickel ferrites for the steam reforming of methanol / Y.H. Huang, S.F. Wang, A.P. Tsai, S. Kameoka // J. Pow. Sourc. – 2015. – №281. – p. 138-145. – ISSN 0378-7753.

30. Rafik B. Nickel ferrite spinel as catalyst precursor in the dry reforming of methane: Synthesis, characterization and catalytic properties / B. Rafik, B. Hamza, L. Axel, R. Annick, R. N. Vannier, B. R. Elisabeth, A. Barama // J. Nat. Gas Chem. – 2012. – №21(5). – p. 595-604. – ISSN 1003-9953.

31. Divya S. N. Catalytic peroxide oxidation of persistent chlorinated organics over nickel-zinc ferrite nanocomposites / S. N. Divya, M. Kurian // J. Wat. Proc. Eng. – 2017. – №16. – p. 69-80. – ISSN 2214-7144.

32. Petrisor S. Remarkable catalytic properties of rare-earth doped nickel ferrites synthesized by sol-gel auto-combustion with maleic acid as fuel for CWPO of dyes / S. Petrisor, C. Corneliu, S. Liviu, P. P. Dorneanu, A. A. Domocos, A. Rotaru // Appl. Cat. Env. – 2017. – №202. – p. 21-32. – ISSN 0926-3373.

33. Springer V. Magnetic nickel ferrite nanoparticles for removal of dipyrone from aqueous solutions / V. Springer, E. Pecini, M. Avena // J. Env. Chem. Eng. – 2016. – №4(4). – p. 3882-3890. – ISSN 2213-3437.

34. Naushad M. Nickel ferrite bearing nitrogen-doped mesoporous carbon as efficient adsorbent for the removal of highly toxic metal ion from aqueous medium / M. Naushad, T. Ahamad, M. A. M. Basheer, A. A. Alqadami, M. S. Alshehri // Chem. Eng. J. – 2017. – №330. – p. 1351-8947. – ISSN 1385-8947.

35. Kariim I. Characterization and antibacterial activity of nickel ferrite doped α -alumina nanoparticle / I. Kariim, A. S. Abdulkareem, O. K. Abubakre, A. Aliyu, M. I. Alhassan, H. Abdullahi // Eng. Sci. Techn. Int. J. – 2017. – №20(2). – p. 563-569. – ISSN 2215-0986.

36. Ahamed M. Comparative cytotoxic response of nickel ferrite nanoparticles in human liver HepG2 and breast MFC-7 cancer cells / M. Ahamed, M. J. Akhtar, H. A. Alhadlaq, M.A. M. Khan, S. A. Alrokayan // Chemosph. – 2015. – №135. – p. 278-288. – ISSN 0045-6535.

37. Ruthradevi T. Investigations on nickel ferrite embedded calcium phosphate nanoparticles for biomedical applications / T. Ruthradevi, J. Akbar, G. Suresh Kumar, A. Thamizhavel, G.A. Kumar, R.K. Vatsa, G.C. Dannangoda, K.S. Martirosyan, E.K. Girija // J. All. Comp. – 2017. – №695. – p. 3211-3219. – ISSN 0925-8388.

38. Abhishek M. Magnetostriction and Converse Magnetoelectric Effect in Dy Substituted Ni Ferrite / Abhishek M., Kodam U., Anoop B. K. B., Venkatarao C., Mondal R. A., Markandeyulu G. // *Phys. Proc.* – 2015. – №75. – p. 238-244. – ISSN 1875-3892.

39. Bhasker S.U. Chromium substitution effect on the structural, optical, electrical and magnetic properties of Nickel ferrite nano particles; synthesized by an environmentally benign auto combustion method / S.U. Bhasker, Y. Veeraswamy, N. Jayababu, M.V. Ramanareddy // *Mater. Tod. Proc.* – 2016. – №3(10). – p. 3666-3672. – ISSN 2214-7853.

40. Mohamed M.S. Dielectric and magnetic properties of two-phase composite system: Mn-Zn or Ni-Zn ferrites in dielectric matrices / M. M. Salem, A. T. Morchenko, L. V. Panina, V. G. Kostishyn, V. G. Andreev, S. B. Bibikov, A. N. Nikolaev // *Phys. Proc.* – 2015. – №75. – p. 1360-1369. – ISSN 1875-3892.

41. Ghayour H. Hyperthermia application of zinc doped nickel ferrite nanoparticles / H. Ghayour, M. Abdellahi, N. Ozada, S. Jabbrzare, A. Khandan // *J. Phys. Chem. Sol.* – №111. – 2017. – p. 464-472. – ISSN 0022-3697.

42. Tian Z. L. Effect of Ni content on corrosion behavior of Ni/(10NiO-90NiFe₂O₄) cermet inert anode / Z.L. Tian, Y.Q. Lai, J. Li, Y.X. Liu // *Trans. Nonferrous Met. Soc. Ch.* – 2008. – №18(2). – p. 361-365. – ISSN 1003-6326.

43. Khairy M. Electrical and optical properties of nickel ferrite/polyaniline nanocomposite / M. Khairy, M. E. Gouda // *J. Adv. Res.* – 2015. – №6(4). – p. 555-562. – ISSN 2090-1232.

44. Aravind G. Electrical transport properties of nanocrystalline Li–Ni ferrites / G. Aravind, M. Raghasudha, D. Ravinder // *J. Mater.* – 2015. – №1(4). – p. 348-356. – ISSN 2352-8478.

45. Zate M. K. Synthesis and electrochemical supercapacitive performance of nickel–manganese ferrite composite films / M. K. Zate, F. S. S. Mohamad, V. V. Jadhav, K. K. Tehare, S.S. Kolekar, R. S. Mane, M. Naushad, B.N. Pawar, K.N. Hui // *J. Anal. Appl. Pyrol.* – 2015. – №116. – p. 177-182. – ISSN 0165-2370.

46. Hirthna Enhancement in dielectric and magnetic properties of Mg²⁺ substituted highly porous super paramagnetic nickel ferrite nanoparticles with Williamson-Hall

plots mechanistic view / Hirthna, S. Sendhilnathan // *Ceram. Int.* – 2017. – №43(17). – p. 15447-15453. – ISSN 0272-8842.

47. Stoia M. Influence of polyols on the formation of nanocrystalline nickel ferrite inside silica matrices / M. Stoia, P. Barvinschi, L. Barbu-Tudoran, M. Bunoiu // *J. Cryst. Growth.* – 2017. – №457. – p. 294-301. – ISSN 0022-0248.

48. Pandya R. J. Microstructural and electrical properties of barium strontium titanate and nickel zinc ferrite composites / R.J. Pandya, U.S. Joshi, O.F. Caltun // *Proc. Mater. Scien.* – 2015. – №10. – p. 168-175. – ISSN 2211-8128.

49. Balavijayalakshmi J. Role of copper on structural, magnetic and dielectric properties of nickel ferrite nano particles / J. Balavijayalakshmi, N. Suriyanarayanan, R. Jayaprakash // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2015. – №385. – p. 302-307. – ISSN 0304-8853.

50. Vigneswari T. Structural and magnetic properties of calcium doped nickel ferrite nanoparticles by co-precipitation method / T. Vigneswari, P. Raji // *J. Molec. Str.* – 2017. – №1127. – p. 515-521. – ISSN 0022-2860.

51. Shekari H. Synthesis of nickel ferrite/titanium oxide magnetic nanocomposite and its use to remove hexavalent chromium from aqueous solutions / H. Shekari, M. H. Sayadi, M. R. Rezaei, A. Allahresani // *Surf. Int.* – 2017. – №8. – p. 195-205. – ISSN 2468-0230.

52. Sudheesh V. D. Synthesis, characterization and influence of fuel to oxidizer ratio on the properties of spinel ferrite (MFe_2O_4 , $M = Co$ and Ni) prepared by solution combustion method / V.D. Sudheesh, N. Thomas, N. Roona, P.K. Baghya, V. Sebastian // *Ceram. Int.* – 2017. – №43(17). – p. 15002-15009. – ISSN 0272-8842.

53. Sun Y.J. Synthesis, structure and magnetic properties of spinel ferrite (Ni, Cu, Co) Fe_2O_4 from low nickel matte / Y.J. Sun, Y. Diao, H.G. Wang, G. Chen, M. Zhang, M. Guo // *Ceram. Int.* – 2017. – №43(18). – p. 16474-16841. – ISSN 0272-8842.

54. Sutka A. Effects of Co ion addition and annealing conditions on nickel ferrite gas response / A. Sutka, R. Pärna, G. Mezinskis, V. Kisand // *Sens. Actuat. Chem.* – №192. – 2014. – p. 173-180. – ISSN 0925-4005.

55. Nivetha R. Cobalt and nickel ferrites based graphene nanocomposites for electrochemical hydrogen evolution / R. Nivetha, S. Chella, P. Kollu, S. K. Jeong, A.

Bhatnagar, N. G. Andrews // J. Magn. Magn. Mat. – №448. – 2018. – p. 165-171. – ISSN 0304-8853.

56. Gore S. K. Cation distribution, magnetic properties and cubic-perovskite phase transition in bismuth-doped nickel ferrite / S. K. Gore, S. S. Jadhav, U. B. Tumberphale, S. M. Shaikh, M. Naushad, R. S. Mane // Sol. St. Sci. – №74. – 2017. – p. 88-94. – ISSN 1293-2558.

57. Chavan A. R. Structural, morphological, optical, magnetic and electrical properties of Al^{3+} substituted nickel ferrite thin films / A. R. Chavan, S. D. Birajdar, R. R. Chilwar, K.M. Jadhav // J. All. Comp. – №735. – 2018. – p. 2287-2297. – ISSN 0925-8388.

58. Mao J. Zn substitution NiFe_2O_4 nanoparticles with enhanced conductivity as high-performances electrodes for lithium ion batteries / J. Mao, X. Hou, F. Huang, K. Shen, K.H. Lam, Q. Ru, S. Hu // J. All. Comp. – №676. – 2016. – p. 265–274.

59. Suresh S. Evaluation of corrosion resistance of nano nickel ferrite and magnetite double layer coatings on carbon steel / S. Suresh, S. Rangarajan, Santanu Bera, R. Krishnan, S. Amirthapandian, M. Sivakumar, S. Velmurugan // Thin Sol. Films. – №645. – 2018. – p. 77-86. – ISSN 0040-6090.

60. Cheng Y. F. Electronic structure and pitting susceptibility of passive film on carbon steel / Y.F. Cheng, J.L. Luo // Electrochim. Acta. – №44. – 1999. – P. 2947-2957.

61. Waldron R. D. Infrared spectra of ferrites / R. D. Waldron // Phys. Rev. – 1955. – №6(99). – p. 1727-1735.

62. Watawe S. C. IR studies of some mixed Li-Co ferrites / S. C. Watawe, B. D. Sutar, B. D. Sarwade, B. K. Chougule // Intl. J. Inorg. Mater. – 2001. – №3. – p. 819-823.

Додаток А



Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет
Шосткинський інститут Сумського державного університету
Фармацевтична компанія «Фармак»
Управління освіти Шосткинської міської ради
Виконавчий комітет Шосткинської міської ради

ОСВІТА, НАУКА ТА ВИРОБНИЦТВО: РОЗВИТОК ТА ПЕРСПЕКТИВИ

МАТЕРІАЛИ III Всеукраїнської науково-методичної конференції,

(Шостка, 19 квітня 2018 року)



Суми
Сумський державний університет
2018

ОРГАНІЗАТОРИ КОНФЕРЕНЦІЇ



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ



СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ



**ШОСТКИНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
СУМСЬКОГО ДЕРЖАВНОГО УНІВЕРСИТЕТУ**



ФАРМАЦЕВТИЧНА КОМПАНІЯ «ФАРМАК»



**УПРАВЛІННЯ ОСВІТИ
ШОСТКИНСЬКОЇ МІСЬКОЇ РАДИ**



**ВИКОНАВЧИЙ КОМІТЕТ
ШОСТКИНСЬКОЇ МІСЬКОЇ РАДИ**

NICKEL FERRITES AND ITS CATALYTIC PROPERTIES

S.M. Lesik, I.M. Ivanenko

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" 03056,
Kyiv, pr. Peremohy 37, building 4, Faculty of Chemical Technology
luckystrike1910@ukr.net; irinaivanenko@hotmail.com

Borohydrides are a group of compounds with high hydrogen content. The use of borohydrides in fuel cells (FC) is possible on the basis of two action principles: indirect and direct. A third principle is also possible: mixed action. Fuel cells with a hydrogen-air proton exchange membrane (B-PEMFC) belong to the group of indirect elements. Generation of electric power in these systems includes two stages: 1) catalytic (including acidic) hydrolysis of borohydride with evolution of gaseous hydrogen, 2) subsequent electrochemical oxidation of hydrogen at the anode. Such elements are called "indirect borohydride fuel cells (IBFC)". In a direct borohydride fuel cell (DBFC), electricity is generated by direct electrochemical oxidation of the borohydride ion on the catalytically active anode.

The aim of the presented work was synthesis and investigation of the catalytic properties of nickel ferrites in the hydrolysis reaction of sodium borohydride.

Experimental samples of nickel ferrites were synthesized by the co-precipitation method of corresponding nitrates. Precipitated hydroxides were dried at 110 °C and calcined at 400, 500 and 600 °C. Obtained samples were named NF*-400-Air NF*-500-Air NF*-600-Air.

The catalytic activity of synthesized oxide systems was studied in a model liquid phase catalytic process of decomposition of sodium borohydride. The initial concentration of sodium borohydride was $C_0 = 0.17 \text{ mol/dm}^3$, the process temperature was 60 °C; catalyst's weight was 0.1 g, the volume of the test solution was 15 cm³. The results of catalytic studies in the form of kinetic dependencies are presented in Fig.1.

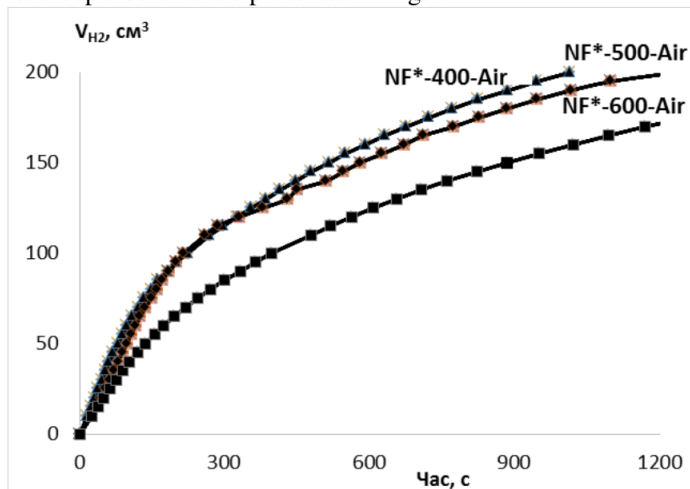


Fig. 1. The rate of hydrogen emission by NaBH₄ hydrolysis of at nickel ferrites presents.

The presented kinetic dependences of sodium borohydride decomposition prove the high catalytic activity of synthesized samples. Nickel ferrites obtained at lowest temperature illustrates the highest catalytic activity and vice versa nickel ferrites obtained at highest temperature illustrates the lowest catalytic activity.

ЗМІСТ

СЕКЦІЯ 1 Сучасні проблеми хімічної технології та інженерії	7
КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Ni-, Co-ШПІНЕЛЕЙ ТА ЇХ КОМПОЗИТИВ У ПРОЦЕСІ ГІДРОЛІЗУ БОРОГІДРИДУ НАТРІЮ А.С. Воронова, І.М. Іваненко	8
МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА В'ЯЖУЧОГО Д.О. Самофалов, Я.Г. Вазієв, О.В. Павленко	9
ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДІВ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ А.А. Гончаров, Е.Б. Андрусенко, С.В. Тимофіїв	10
ВИДАЛЕННЯ АРСЕНО-АРОМАТИЧНИХ ЗАБРУДНИКІВ ІЗ ВОДНОГО СЕРЕДОВИЩА А.В. Гусак, М.І. Літинська, Н.М. Толстопалова, І.М. Астрелін	11
ПЕРЕВІРКА МЕТОДИКИ ОТРИМАННЯ ГПСОВОГО В'ЯЖУЧОГО В ЛАБОРАТОРНИХ УМОВАХ С.О. Гутак, Я.Г. Вазієв, О.В. Павленко	12
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ БІНАРНИХ СУМІШЕЙ ХАРЧОВИХ БАРВНИКІВ «ПОНСО 4R» (E124) та «АЗОРУБІН» (E122) А.С. Заєва, Д.Д. Медведєва, Л.П. Сидорова	13
МІГРАЦІЯ НІТРОГЛЩЕРИНУ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ С.В. Казьмін, М.Ф. Буллер	14
РОЗВИТОК ЗАХОДІВ ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ Д.М. Поляков, Г.І. Кокшайкина	15
ПІДВИЩЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГРАНУЛЬОВАНИХ НІТРАТІВ ЦЕЛЮЛОЗИ НАСИЧЕННЯМ НІТРОЕФІРОМ В.К. Лукашов, В.І. Середа, І.С. Колодко	17
ПАТ «ФАРМАК» - ПРОВІДНИК СУЧАСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ В.М. Корж, С.О. Суптельна	18
ТВЕРДОФАЗНИЙ СИНТЕЗ ХРОМОФОРІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА ОКСИДУ Ю.С. Костенко, О.М. Проценко, Я.Г. Вазієв	19
NICKEL FERRITES AND ITS CATALYTIC PROPERTIES S.M. Lesik, І.М. Ivanenko	20
ЗАПОБІГАННЯ КОЛОЇДНОГО ФОУЛІНГУ МІКРОФІЛЬТРАЦІЙНИХ МЕМБРАН М.І. Літинська, Р.І. Антонюк, Н.М. Толстопалова, І.М. Астрелін	21
РОЗМІРЗАЛЕЖНА АНТИБАКТЕРІАЛЬНА АКТИВНІСТЬ СУСПЕНЗІЇ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА П.Ф. Миронов, В.І. Бугайов, А.С. Опанасюк, В.М. Голубнича	22
ІДЕНТИФІКАЦІЯ ТРАНС-ІЗОМЕРІВ ЖИРНИХ КИСЛОТ В МАСЛАХ ТА СПРЕДАХ Ю.А. Мінаєва, Л.П. Сидорова	23
ФЛОТОЕКСТРАКЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ МІДІ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ Т. І. Обушенко, Н.М. Толстопалова, Н. В. Баранюк	24
ФЛОТОЕКСТРАКЦІЯ БАРВНИКА БРОМКРЕЗОЛОВОГО ЗЕЛЕНОГО З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ Т. І. Обушенко, Н.М. Толстопалова, М.А. Галась	25
РОЗРАХУНКОВІ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ ВМІСТУ БІНАРНИХ СУМІШЕЙ БАРВНИКІВ E102 ТА E110 А.О. Волобой, П.П. Пльонсак, Л.П. Сидорова	27
МЕТОД ФІРОРДТА ТА МЕТОД ПЕРШОЇ ПОХІДНОЇ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ ВМІСТУ БІНАРНИХ СУМІШЕЙ БАРВНИКІВ E124 ТА E110 П. П. Пльонсак, Л.П. Сидорова	28
РОЗРОБКА МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ АЗОТУ В НІТРАТІ КРОХМАЛЮ С.Д. Тищенко, В.К. Лукашов	29

Додаток Б

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»



Диплом

НАГОРОДЖУЄТЬСЯ

*Переможець конкурсу доповідей
VII Міжнародної конференції
студентів, аспірантів та молодих вчених
з хімії та хімічної технології*

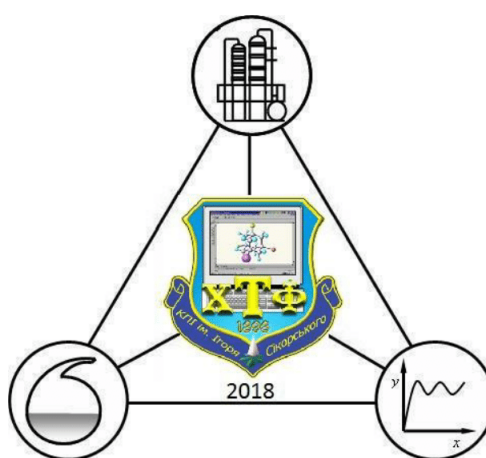
Лесік Сергій

Голова оргкомітету
конференції



I.M. Астрелін

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Хіміко-технологічний факультет
Рада молодих вчених КПІ ім. Ігоря Сікорського
Українське водне товариство «WaterNet»
Norwegian University of Life Sciences



VII Міжнародна
конференція студентів, аспірантів та молодих
вчених з хімії та хімічної технології

11-13 квітня 2018
Збірка тез доповідей учасників

Київ 2018

СКЛАД ПРОГРАМНОГО КОМІТЕТУ

Астрелін І.М.	декан хіміко-технологічного факультету, д.т.н., професор, науковий керівник кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології КПІ ім. Ігоря Сікорського, голова програмного комітету
Корнілович Б.Ю.	д.х.н., професор, чл.-кор. АН України, зав. кафедри хімічної технології кераміки та скла КПІ ім. Ігоря Сікорського
Фокін А.А.	д.х.н., професор, зав. кафедри органічної хімії та технології органічних речовин КПІ ім. Ігоря Сікорського
Лінючева О.В.	д.т.н., професор, зав. кафедри технології електрохімічних виробництв КПІ ім. Ігоря Сікорського, заступник голови програмного комітету
Андрійко О.О.	д.х.н., професор, зав. кафедри загальної та неорганічної хімії КПІ ім. Ігоря Сікорського
Чигиринець О.Е.	д.т.н., професор, зав. кафедри фізичної хімії КПІ ім. Ігоря Сікорського
Свідерський В.А.	д.т.н., професор, зав. кафедри хімічної технології композиційних матеріалів КПІ ім. Ігоря Сікорського
Бойко Т.В.	к.т.н., доцент, в.о. зав. кафедри кібернетики хіміко-технологічних процесів КПІ ім. Ігоря Сікорського
Родіонов В.Н.	к.х.н., доцент кафедри органічної хімії та технології органічних речовин КПІ ім. Ігоря Сікорського
Спасьонова Л.М.	к.т.н., доцент кафедри хімічної технології кераміки та скла КПІ ім. Ігоря Сікорського
Сангінова О.В.	к.т.н., заступник декана, доцент кафедри кібернетики хіміко-технологічних процесів КПІ ім. Ігоря Сікорського
Токарчук В.В.	к.т.н., заступник декана, доцент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів КПІ ім. Ігоря Сікорського
Толстопалова Н.М.	к.т.н., доцент, в.о. зав. кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології КПІ ім. Ігоря Сікорського
Лісовська І.В.	к.х.н., заступник декана, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії КПІ ім. Ігоря Сікорського
Васильєв Г.С.	к.т.н. асистент кафедри технології електрохімічних виробництв КПІ ім. Ігоря Сікорського
Харша Ратнавіра	PhD, професор, Університет природничих наук, Норвегія
Дормешкін О.Б.	д.т.н., професор, проректор, Технологічний університет, Білорусь
Жекеєв М.К.	д.т.н., професор, зав. кафедри, Технологічний університет, Казахстан
Разиков З.А.	д.т.н., професор, проректор, Гірничо-металургійний університет, Таджикистан
Столяренко Г.С.	д.т.н., професор, Черкаський державний технологічний університет
Півоваров О.А.	д.т.н., професор, ректор, Український державний хіміко-технологічний університет
Чернік О.О.	к.т.н., професор, зав. кафедри, Білоруський державний технологічний Університет, Білорусь
Барсуков В.З.	д.х.н., професор, зав. кафедри, Київський національний університет технологій та дизайну
Кріс Лабітус	д.т.н., професор, Латвійський університет, Латвія

CARBON-DOPED NICKEL FERRITES AND ITS CATALYTIC PROPERTIES

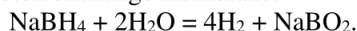
Lesik S.M., Ivanenko I.M.

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

03056, Kyiv, pr. Peremohy 37, building 4, Faculty of Chemical Technology

luckystrike191012@gmail.com; irinaivanenko@hotmail.com

At present, the process of hydrolysis of sodium borohydride (NaBH_4), containing 10.5% by weight of hydrogen, is considered a promising way to produce high-purity hydrogen for fuel cells with a proton exchange membrane:



Generation of electric power in these systems includes two stages: 1) catalytic (including acidic) hydrolysis of borohydride with evolution of gaseous hydrogen, 2) subsequent electrochemical oxidation of hydrogen at the anode.

The aim of the presented work was synthesis and investigation of the catalytic properties of carbon-doped nickel ferrites in the hydrolysis reaction of sodium borohydride.

Experimental samples of carbon-doped nickel ferrites were synthesized by the co-precipitation method of corresponding nitrates onto Norit SAE Super active carbon. Molar ratio was $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]=1/2$. The theoretical carbon content is 0,66 and 1,5 (carbon/ferrite). Precipitated hydroxides were slowly evaporated at 80 °C with mixing, dried at 230 °C and calcined at 400, 500 and 600 °C. Obtained samples were named CNF-400-(0.66); CNF-500-(0.66); CNF-600-(0.66); CNF-400-(1.5); CNF-500-(1.5) and CNF-600-(1.5).

The catalytic activity of synthesized oxide systems was studied in a model liquid phase catalytic process of decomposition of sodium borohydride. The initial concentration of sodium borohydride was $C_0 = 0.17 \text{ mol/dm}^3$, the process temperature was 60 °C; catalyst's weight was 0.1 g, the volume of the test solution was 15 cm³. The results of catalytic studies in the form of kinetic dependencies are presented in Fig.1.

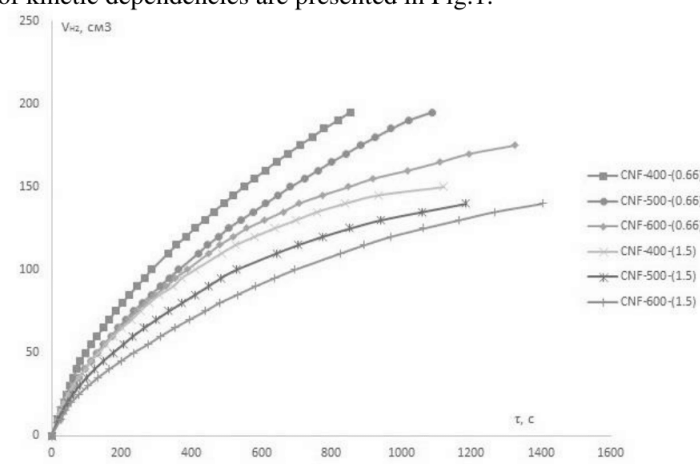


Fig. 1. The rate of hydrogen emission by NaBH_4 hydrolysis of at carbon-doped nickel ferrites presents.

The presented kinetic dependences of sodium borohydride decomposition prove the high catalytic activity of synthesized samples. Carbon-doped nickel ferrites obtained at lowest temperature with lower carbon contents illustrates the highest catalytic activity.